

NOVELTY - A curable resin composition contains a compound having an allylic hydrocarbon structure and a radical polymerizable group, and a initiator.

BASIC-ABSTRACT:

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 2003286316 A

RELATEDD-ACC-NO: 2004-307628

INT-CL-CURRENT:
TYPE IPC
DATE
CIP C08J5/18 20060101
CIP C08F20/00 20060101
CIP C08F4/32 20060101

November 11, 2002
JP2003286316A
N/A
2002JP-326966

APPLICATION-DATA:
PUB-NO
APPL-DATE
APPL-DESCRIPTOR
APPL-NO
PUB-NO
PUB-DATE
October 10, 2003
JA
LANGUAGE

PATENT-FAMILY:
PRIORITY-DATA: 2002JP-012776 (January 22, 2002)

PATENT-ASSIGNEE: OMRON KK[OMRO]

INVENTOR: HASEGAWA Y; KITAMURA K

TITLE:
Curable resin composition for fine shaped
molding used
having
polymerizable
allylic hydrocarbon structure and radical
group, and polymerization initiator

DERWENT-WEEK: 200420

DERWENT-ACC-NO: 2004-206368

COPYRIGHT 2009 DERWENT INFORMATION LTD

DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(1) manufacture of fine shaped molding;

(2) fine shaping molding; and

(3) precision equipment.

USE - For fine shaped molding used for precision equipment. The

moldings are

components such as Fresnel lens, lenticular lens, micro lens, prism

sheet,

light reflecting plate, light diffusion board and diffraction grating
(all

claimed).

ADVANTAGE - The curable resin composition is excellent in fine

shaping

property, and enables to obtain molding with excellent strength and

heat

resistance. The molding is obtained by preventing contraction during
hardening, residual of gas bubble, destruction of film during

shaping, peeling

of film, shape collapse and distortion.

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

POLYMERS

Preferred Composition: The alicyclic hydrocarbon structure is

monocyclic, and

polycyclic having more than bicyclic structure. The radical

polymerizable

groups are chosen from meth acryloyl group, meth acrylamide group and
vinyl

group. The resin composition further contains a compound having

radical

polymerizable groups, aromatic group and heterocyclic group. The
polymerization initiator is photo initiator, heat polymerization

initiator or

their mixtures. The polymerization initiator is organic peroxide

having

thermal decomposition temperature of 60 degrees or more.

TITLE-TERMS: CURE RESIN COMPOSITION FINE SHAPE MOULD PRECISION

EQUIPMENT

CONTAIN COMPOUND ALICYCLIC HYDROCARBON STRUCTURE RADICAL

POLYMERISE

GROUP INITIATE

DERWENT-CLASS: A14 A32 A89 G06 L03 U14

CPI-CODES: A08-C01; A12-L00L; A12-L02D; G06-D04; G06-F03C; G06-F03D;
L03-G02;

EPI-CODES: U14-K01A1C;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]
2004 ; G0908 G0873 G0817 D01 D51 D54 D57 D63 D26 D12 D10 D14 D13
D17*R
D07 D31 D33 D76 D78 D58 D93 F90 F41 G0817*R G0964 D12*R F70*R F94
F70;

H0022 H0011; H0033 H0011; L9999 L2528 L2506; M9999 M2073;
K9869 K9847

K9790; S9999 S1434;

Polymer Index [1.2]
2004 ; ND04; Q9999 Q8286*R Q8264; Q9999 Q8355 Q8264; B9999
B4091*R

B3838 B3747; B9999 B4682 B4568; B9999 B5550 B5505; B9999

B3758*R

B3747; ND01;

Polymer Index [1.3]
2004 ; D01 F48; C999 C088*R C000; C999 C340; C999 C293;
Polymer Index [1.4]
2004 ; C999 C077 C000; C999 C340; C999 C293;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 2004-082177

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 2004-163661

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-286316

(P2003-286316A)

(43) 公開日 平成15年10月10日 (2003.10.10)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	7-71-1 (参考)
C 0 8 F 20/00		C 0 8 F 20/00	4 F 0 7 1
4/32			4 J 0 1 5
C 0 8 J 5/18	C E Y	C 0 8 J 5/18	C R Y
4 J 1 0 0			
// C 0 8 L 33/00		C 0 8 L 33/00	

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全13頁)

(21) 出願番号	特開2002-326966(P2002-326966)	(71) 出願人	000002945 オムロン株式会社 京都市下京区堀小路通堀川東入南不敵堂町 801番地
(22) 出願日	平成14年11月11日 (2002.11.11)	(72) 発明者	北村 恭司 京都市下京区堀小路通堀川東入南不敵堂町801番地
(31) 優先権主張番号	特開2002-12778(P2002-12776)	(72) 発明者	長谷川 由紀 京都市下京区堀小路通堀川東入南不敵堂町801番地
(32) 優先日	平成14年1月22日 (2002.1.22)	(72) 発明者	オムロン株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100062144 弁理士 青山 稔 (外2名)

(54) [発明の名称] 硬化型樹脂組成物および微細成形成形物

(57) [要約]

【課題】 硬化時の収縮、未完全硬化、気泡残留、ならびに成形時の膜破壊、膜剥離、形状崩れおよび歪みなどの問題のない、微細形状の精度よく成形された、十分な強度と耐熱性を有する微細成形成形物、該成形物を簡便に製造可能な硬化型樹脂組成物、および該成形物が使用された精密機器を提供すること。

【解決手段】 (A) 脂環族炭化水素骨格とラジカル重合性基を有する化合物、および (B) 重合開始剤を必須成分とする硬化型樹脂組成物。該硬化型樹脂組成物から得られ、硬化物表面に押し型を用いて微細形状が成形されていることを特徴とする微細成形成形物および該成形物が使用された精密機器。

の微細彫形成形物。

【請求項14】 微細彫形成形物が、フレネルレンズ、レンギョウレンズ、マイクロレンズ、プリズムシート、光反射板、光拡散板または回折格子などのような部品または部材であることを特徴とする請求項11～13のいずれかに記載の微細彫形成形物。

【請求項15】 請求項11～14のいずれかに記載の微細彫形成形物が使用されていることを特徴とする精密機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は硬化型樹脂組成物、

特に微細彫形成形性に優れた硬化型樹脂組成物、及び該組成物を用いて製造された微細彫形成形物に関する。詳しくは、光硬化または/および熱硬化後の硬化物表面が微細彫形成形性に優れた硬化型樹脂組成物、及びその硬化物表面に微細な形状が賦形された微細彫形成形物に関する。

【0002】

【従来の技術】 光硬化型または熱硬化型樹脂組成物を用いて、表面または表面層に微細な形状を賦形した成形物

は、多種多様な光字機器、液晶表示機器、プロジェクション機器、光通信機器などの部品や部材として使用されてきた。そのような部品や部材としての代表例としては、フレネルレンズ、レンギョウレンズ、マイクロレンズ、プリズムシート、光反射板、光拡散板、回折格子などが例示できる。そのような部品や部材の製造に関しては、微細な形状を賦形するための種々の製造方法が提案されてきた。

【0003】 フレネルレンズ分野では、例えば、特許文獻1においては、(A) ウレタン(メタ) アクリレートおよび/またはエポキシ(メタ) アクリレート、

(B) (A) 以外のエチレン性不飽和基含有化合物、(C) セミカルバシド化合物、(D) 光重合開始剤からなる樹脂組成物を、金型と透明基板との間に注入し、紫外線照射により硬化させて、フレネルレンズを製造する技術が報告されている。金型形状の型再現性が良好で、加熱(100℃) 放置後の着色が少なくいと記載されている

が、金型形状の寸法、成形品の厚さ、紫外線照射量などの重要な値が記載されていない。また、型再現性は定量化されてなく、主観的にしか観察されていない。さらにこの製造方法では、次のような問題点がある。

【0004】 (メタ) アクリレート化合物の硬化収縮率は一般的に約10% (体積) であるため、離型性が一見良好に見えるが、一方で金型形状の型再現性はそれほど十分ではない。成形品表面に常温下で爪を押しつけると跡がつき、この爪跡は30分で回復すると記載されており、このことは、成形品は柔軟であって、十分な硬さを示す、耐熱性が不十分であることを意味する。

【0005】 また、例えば、特許文獻2においては、(1) エチレンオキサイド変性ビニルAのジメ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 脂環族炭化水素骨格とラジカル重合性基を有する化合物および (B) 重合開始剤を必須成分とする硬化型樹脂組成物。

【請求項2】 成分(A) として、脂環族炭化水素骨格が2環式以上の多環式脂環族炭化水素骨格である化合物を含む請求項1に記載の硬化型樹脂組成物。

【請求項3】 成分(A) として、脂環族炭化水素骨格が2環式以上の多環式脂環族炭化水素骨格である化合物と、脂環族炭化水素骨格が1環式脂環族炭化水素骨格である化合物を含む請求項1または2に記載の硬化型樹脂組成物。

【請求項4】 成分(A) として、ラジカル重合性基を分子中2個以上有する化合物を含む請求項1～3のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物。

【請求項5】 成分(A) として、(メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリルアミド基およびビニル基からなる群から選択される2個以上のラジカル重合性基を有する化合物、および1環式脂環族炭化水素骨格と2個以上のラジカル重合性基を有する化合物を含む請求項1～5のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物。

【請求項6】 成分(A) として、2環式以上の多環式脂環族炭化水素骨格と2個以上のラジカル重合性基を有する化合物、および1環式脂環族炭化水素骨格と2個以上のラジカル重合性基を有する化合物を含む請求項1～5のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物。

【請求項7】 さらに追加成分(A') として、(メタ) アクリロイル基、(メタ) アクリルアミド基およびビニル基からなる群から選択される2個以上のラジカル重合性基を有する化合物を含む請求項1～6のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物を配合した請求項1～6のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物。

【請求項8】 重合開始剤が、光重合開始剤または熱重合開始剤あるいは両者の併用である請求項1～7のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物。

【請求項9】 重合開始剤が、熱分解温度が60℃以上の有機過酸化物である請求項1～8のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物を基板上で完全に硬化させた後、微細な形状を硬化物表面に賦形することを特徴とする微細彫形成形物の製造方法。

【請求項11】 請求項1～9のいずれかに記載の硬化型樹脂組成物から得られ、硬化物表面に押し型を用いて微細な形状が賦形されていることを特徴とする微細彫形成形物。

【請求項12】 微細彫形成形物が、ガラス基板上に形成成形物。

【請求項13】 微細な形状の彫形成形物が、硬化物の加熱状態で行われることを特徴とする請求項1または2に記載

【請求項14】 請求項1～14のいずれかに記載の微細彫形成形物が使用されていることを特徴とする精密機器。

(A) 重合体 (B) に可溶なもの、

(B) 単量体 (光重合可能なものであること)

と光開始型熱媒からなる樹脂組成物 (室温で、10,000ポ
イズ以上) を平板状 (実施例では、厚さ0.5mm、直径5~
6cm) にし、フオトマスク (実施例では、直径650 μ m、
ピッチ800 μ m、直径350 μ m、ピッチ390 μ m) を通してケ
ミカルソープを照射して凸状で円柱状のレンズ部を形成
したのち、フオトマスクを取り除き、平板全体に紫外線
の平行光を照射して未硬化部を硬化させてフラスアップ
・マイクロソレス・プレートを作製する製造方法が報告さ
れている。この製造方法では次のような問題点がある。

【0010】上記樹脂組成物は多量の重合体 (実施例で
は、ポリメチルメタクリレート50重量%) を単量体に溶
解した樹脂組成物であり、平板状とするためには極めて
高粘度にする必要があるため、溶解時に混入した気泡の
除去が非常に困難である。上記樹脂組成物は多量の可溶
な重合体 (熱可塑性樹脂) が混合されているので、硬化
して作製されたマイクロソレス・プレートは耐熱性に著しく
劣る。フクリート類のような光重合単量体を、フオト
マスクを通して光硬化させる方法では微小部分の硬化、
特に、10 μ m以下の寸法を制御して精密に硬化させるこ
とは不可能である。

【0011】アクリルシート分野では、例えば、特許
文献5においては、活性エネルギー線硬化型樹脂組成物
(透明性に優れ、架橋硬化重合物を与えるもの、(メ
タ)アクリル酸エステル系が特に好ましいと記載されて
いる。)を成形型に塗布する塗布工程、透明基材 (厚さ
3mm以下) を重ね合わせる積層工程、活性エネルギー線
を照射して硬化させる硬化工程と成形型から成形物を離
型する離型工程を行って、頂角の角度が70°~110°の細
長い断面三角形状のアクリル酸が連続して多数形成され
た液晶表示装置用三角アクリルシートを作製する製造技術
が報告されている。得られた三角アクリルシートは、
弾性率は、10000~50000kg/cm²であるのが良いとされ
る。三角アクリルシートの寸法は、ピッチ70~90 μ m、高さ30
~50 μ mであり、厚さは4~10 μ mの範囲であれば、20
0~500 μ mが良いと記載されている。この製造方法で

は、次のような問題点がある。

【0012】硬化成形後の三角アクリルシートの形状は、設計
通りの形状を有しているとして記載されているが、実施例に
記載されている成分からなる樹脂組成物では、硬化収縮
率が大きく、必要とする三角アクリルシートの形状を得るため
には、成形金型の設計に大きな困難を生ずる。さらに、
樹脂組成物を構成する成分の種類、配合比率などによっ
ても、硬化収縮率が大きく変化するために、成形型の精
密な設計は一層困難となる。このような硬化収縮率の大
きい樹脂組成物では、微小な形状のアクリルシート、特
に、10 μ m以下のアクリルシートへの硬化成形による製造
は不可能である。

【0013】光散散板分野では、例えば、特許文献6

クリレート:30~60重量%

(2) エポキシビニルエーテルとネオペンチルグリコール

のエステルジグリレート:5~20重量%

(3) フェノキシエチルまたはフェノキシエチル

ルグリレート:25~50重量%からなる樹脂成分と、

場合によっては、

(4) N-ヒニロピロリン:1~6重量%

を添加した樹脂成分と光重合開始剤からなる紫外線硬化

型樹脂組成物を、フレネルレンズ形状を有する金属や合

成樹脂製の型と透明樹脂基材との間に介在させ、紫外線

を照射してフレネル部を一体的に形成する製造技術が報告

されている。この製造方法では次のような問題点があ

る。

【0006】樹脂成分 (3) は、記述されているように

樹脂組成物の粘度を下げ、気泡の巻き込みを避けるため

の希釈モノマーとして配合されているが、記載のように

配合しないと重合時の硬化収縮が大きくなり、離型性は

良くなるが、フレネル型の転写性が悪くなる。硬化物の特

徴の一つとして、弾性力を有していることが記載されて

いるが、硬化物には弾性力はあるが硬さはなく、耐熱性

が十分ではない。

【0007】フレネルレンズ分野では、例えば、

特許文献3においては、

(1) 熱可塑性ポリマー:樹脂組成物100重量部中20~80

重量部

(2) 分子内に二つ以上の不飽和二重結合を有するモノ

マー

(3) 光重合開始剤

からなる活性エネルギー線硬化型樹脂組成物を、シート

状透明基材 (厚さ3mm以下) の片面もしくは両面に塗布

したのち、平型あるいはロール状のフレネル型を密着させ

てフレネル型を転写し、活性エネルギー線を照射し

て塗布した樹脂組成物を硬化させて、フレネルシートを得

る製造技術が報告されている。この製造方法では次のよ

うな問題点がある。

【0008】多量の熱可塑性ポリマーを配合 (樹脂組成

物100重量部に対して20~80重量部) しているため、塗

布方法 (溶剤を用いる溶液塗布方法、加熱塗布方法、押

出塗布方法が記載されている。) によらず混入した気泡

の除去が困難である。多量の熱可塑性ポリマー (線状の

構造を有するもの) が配合されているので、当然耐熱性

は著しく低い。実施例では、フレネル型形状の大き

い (ピッチ400 μ m、曲率半径214 μ m、深さ137 μ m) ロー

ル状金型が使用され、フレネル型が精密に転写され

ていたと記述されているが、透明基材に塗布された樹脂

組成物の状態は、熱可塑性樹脂材料と何ら変わらず、促

して微小なフレネル型、特に10 μ m以下のフレネルバ

ターンを転写することは非常に困難である。

【0009】マイクロソレス分野では、例えば、特許

文献4においては、

レート(分子量700以上): 25~45重量%
 (B) 多官能(メタ)アクリレート(分子量700以上): 31~50重量%
 (C) 単官能アクリレート: 5~44重量%
 (D) 光重合開始剤
 からなる光硬化型樹脂組成物の樹脂層を基体上に形成し、その樹脂層は縁り返し形状を有する回折格子が提案されている。その表面には、反射防止層あるいは反射層を形成する。縁り返し形状を有する樹脂層は、ガラス、金属、プラスチックなどの型を用いて注型法により成形され、得られた回折格子の耐久性が優れていることが特徴とされている。この製造方法では、次のような問題点がある。
 【0018】成分(A)と成分(B)は、ともに多官能(メタ)アクリレートであるため光硬化時の収縮率が大(メタ)アクリレートでは860~3,000)が好ましいとされているように、分子量大きく、実施例の耐久試験①は70℃の低温で実施されているのみであり、高温での耐熱性が不良である。
 【0019】
 【特許文献1】特開6-16721号公報
 【特許文献2】特開6-263831号公報
 【特許文献3】特開7-128503号公報
 【特許文献4】特開6-208008号公報
 【特許文献5】特開6-67004号公報
 【特許文献6】特開5-196808号公報
 【特許文献7】特開平11-42649号公報
 【特許文献8】特開6-265710号公報
 【0020】
 【発明が解決しようとする課題】上記した従来の公知技術は、硬化型樹脂組成物を用いた微細膜形成形物を製造する方法として、下記のように分類できる。
 ①硬化型樹脂組成物を成形型に注入したのち、光または熱硬化させる製造方法。
 ②硬化型樹脂組成物を基材に滴下または塗布し、膜形成型を押して当てる。または押し当てたのち、光または熱硬化させる製造方法。
 ③硬化型樹脂組成物を基材に滴下または塗布し、ノットマスクを通して部分的に光硬化をさせたのち、未硬化部分を除去する製造方法。
 【0021】上記した①~③の製造方法では、硬化収縮率が大いため、設計形状の角部、先端部、底部などに、設計通りの精密な形状を賦形することが非常に困難であり、硬化時に基材との剥離が発生し易く、硬化物中に歪みが発生するという共通した問題点がある。また、十分な強度と耐熱性を有する成形物を得ることも困難である。
 【0022】上記①の方法における注型成形では、混入

【発明の実施の形態】本発明の硬化型樹脂組成物は、基本的に、(A) 脂環族炭化水素骨格とラジカル重合性基を有する化合物(本明細書中、成分(A)と表記する。)、および(B) 重合開始剤(本明細書中、成分(B)と表記する。)を必須成分とする。本発明では、必要により、(A') 脂環族炭化水素骨格を有さないで、ラジカル重合性基を有する化合物(以下、成分(A')と表記する。)を成分(A)と併用する。

【0030】成分(A)「本発明の成分(A)である化合物は、脂環族炭化水素骨格とラジカル重合性基を有している。脂環族炭化水素骨格とは、芳香族性を示さない環状炭化水素骨格のことであり、1環式および2環式以上の多環式があり、広義では、フルヘン骨格やヌクロト骨格も含まれる。脂環族炭化水素骨格は、炭化水素結合(環を形成する炭素-炭素結合)として二重あるいは三重結合のような不飽和結合を有していてもよく、また、アルキル基のような置換基を有していてもよい。環内の炭素数(C)と表記する。例えば、C₆は環の炭素数が6であることを表す。以下も同じ表記である。)としては、C₅〜C₁₂が知られているが、化学的に安定なのはC₅〜C₆であり、特にC₅〜C₆の脂環族炭化水素骨格が好ましい。具体的に、環式飽和炭化水素で例示すると、シクロペンテン、シクロヘキセン、メチルシクロヘキセン、エチルシクロヘキセン、1,3,5-トリメチルシクロヘキセン、ジシクロヘキシル、ジシクロヘキシルメタン、2,2-ジシクロヘキシルプロパン、トリシクロヘキシルメタン、シクロヘプテン、シクロオクタペンなどのような1環式脂環族炭化水素骨格、ビシクロ[2.1.1]ヘキセン、ビシクロ[4.1.0]ヘプテン、ビシクロ[2.2.1]ヘプテン(ノルボルネン)、ビシクロ[3.2.1]オクテン、ビシクロ[4.2.0]オクテン、ビシクロ[4.3.0]ノナン、ビシクロ[4.4.0]デカリン(デカトロフタレン)、ビシクロ[4.2.2]デカリンなどのような2環式脂環族炭化水素骨格、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカリン、トリシクロ[3.3.1.1^{3,7}]デカリン(7タツペン)、メチル7タツペン、トリシクロ[6.2.1.0^{2,7}]ウンデカリンなどのような3環式脂環族炭化水素骨格、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.6.0]デカリンなどのような4環式脂環族炭化水素骨格がある。

【0031】上記した脂環族炭化水素骨格の中では、線形形状の賦形性から選抜すれば、分子構造がかさ高い2環式以上のものが好ましく、3環式以上のものがより好ましい。1環式の脂環族炭化水素骨格を有する化合物は、2環式以上の多環式脂環族炭化水素骨格を有する化合物の反応性希釈剤として有効に使用される。

【0032】本発明の成分(A)である化合物が有するラジカル重合性基とは、光重合開始剤または熱重合開始剤の存在下で、光照射または加熱のいずれによってもラジカル重合し得る不飽和結合を含有する基のことである。

した気泡の除去が殆ど不可能であるため、残留した気泡は成形物の不良に繋がり、特に、光学用途の成形物では重要な品質欠陥となる。上記の方法において、硬化型樹脂組成物を基材に塗布したのち、含有する溶剤を気化などにより除去して形成された未硬化の樹脂（組成物）層に、金型などを押し当てて形状を転写し、脱形する場合は、樹脂（組成物）層の脱物性（硬度、強度、密着性など）が不十分であり、膜の破壊、形状崩れ、剥離などの重大な問題が発生する。また、未硬化の樹脂（組成物）層では金型などを押し当てて脱形したあとの形崩れが非常に大きく、特に微細で精密な型では、型離れが著しく不良となるため、精密な脱形は不可能である。

【0023】本発明は、上記した従来技術の問題点を解決することを目的としてなされたものである。すなわち、硬化時の収縮、未完全硬化、気泡残留、ならびに脱形時の膜破壊、膜剥離、形状崩れおよび歪みなどの問題のない、微細形状が良好に賦形された十分な強度と耐熱性を有する微細賦形成形物、その製造方法、および該成形物が使用された精密機器を提供することを目的とする。

【0025】

【課題を解決するための手段】本発明は、少なくとも（Ａ）脂環族炭化水素骨格とラジカル重合性基を有する化合物、および（Ｂ）重合開始剤からなることを特徴とする硬化型樹脂組成物である。

【0026】本発明は、また、上記硬化型樹脂組成物から得られ、硬化物表面に押し型を用いて微細形状が賦形されていることを特徴とする微細賦形成形物および該成形物が使用された精密機器である。

【0027】本発明は、さらに、上記硬化型樹脂組成物を基板上で完全にまたは未完全に硬化させた後、微細形状を硬化物表面に賦形することを特徴とする微細賦形成状を硬化物表面に賦形することを特徴とする。このように硬化型樹脂組成物を完全にまたは未完全に硬化させた後、脱形するので硬化収縮は脱形形状に影響を及ぼさず、設計通りの微細形状を簡便に賦形できる。また、微細形状の脱形時には、硬化した膜状硬化物に賦形するのて、膜破壊、膜剥離、形状崩れ、歪みなどの重大な問題も全く発生しない。即ち、本発明により、硬化型樹脂組成物を用いた微細賦形成形物の製造方法における従来の技術の抱える課題は全て解決できることになった。

【0028】本発明の発明者等は、特定の硬化型樹脂を成分とする硬化型樹脂組成物のみに、上記の方法を適用できることを見出し、本発明に到達することができた。

[0029]

素ポリウレタン・オリエーのポリ (メタ) アクリル

【0046】成分(A')としては、上記化合物の中でも、成分(A)に対して相溶性のある化合物が単独にまたは2種類以上組み合わせて使用される。2種類以上の化合物を組み合わせて使用する場合、互いに相溶性の良好な化合物を選択することが好ましい。本発明において、成分(A')の配合量は、成分(A)と成分(A')の総量の30重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

【0047】「成分(B)」本発明の成分(B)である重合開始剤は本発明の硬化型樹脂組成物を硬化させるための必須成分である。本発明の成分(B)としては、光重合開始剤(以下、成分(B1)と表記する。)または/および熱重合開始剤(以下、成分(B2)と表記する。)が使用される。重合開始剤の選択は硬化方法に依存する。詳しくは、本発明の硬化型樹脂組成物を硬化させるに際して、光硬化を単独で行う場合には光重合開始剤(成分(B1))が単独で配合され、熱硬化を単独で行う場合には熱重合開始剤(成分(B2))が単独で配合され、光硬化と熱硬化を組み合わせて行う場合には光重合開始剤(成分(B1))と熱重合開始剤(成分(B2))が組み合わせて配合される。

【0048】成分(B1)本発明の成分(B1)である光重合開始剤は、光照射による本発明の硬化型樹脂組成物を硬化させるための必須成分である。勿論、電子線照射により硬化させる場合は不要であるが、硬化方法としては非常に高価であり、一般的には採用し難い。

【0049】光重合開始剤(成分(B1))としては、本発明に限定されるような化合物はなく、一般的に使用されている光重合開始剤、即ち、アセトフェノン類、ベンゾフェノン類、シラフェン類、ベンゾイル類、ベンゾイルエーテル類、ベンジルジメチルケトン類、アミノフェニルケトン類などのカルボニル化合物系光重合開始剤、チラウマサルフェート類、チオキサントニン類などの有機硫黄化合物系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド類、アシルホスフィン酸エステル類などの有機燐化合物系光重合開始剤などが全て使用できる。本発明ではこのような多種類の光重合開始剤を単独に、あるいは2種類以上を組み合わせて使用する。

【0050】光重合開始剤(成分(B1))の配合量は、成分(A)と成分(A')の総量100重量部に対して0.5〜10重量部、好ましくは1〜8重量部である。配合量が0.5重量部未満では、光硬化性が不良となり、硬化物の膜強度が不十分となるため、微細な形状を精密に賦形することができず、膜破壊、膜剥離、形状崩れ等の賦形不良が起こる。配合比が10重量部を越えると、硬化反応が急激となりすぎ、硬化物の膜物性に悪い影響を与えるので

酸付加物、エフェニルおよび3,5,5'-トリメチル

【0041】(メタ)アクリロイル基を2個以上有する複素環系化合物の具体例としては、1,4-ジ(メタ)アクリロイルペンタジエン、2,4-ジ(メタ)アクリロイル-5,5-ジメチルペンタジエン、1,3,5-トリ(メタ)アクリロイルヘキサトリエン、エス[2-(メタ)アクリロイルヘキサトリエン、エス[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]-(2-ヒドロキシエチル)イソシアレート、トリス[2-(メタ)アクリロイルオキシエチル]イソシアレート、2,4-ジ(メタ)アクリル酸付加物、トリ(メタ)アクリル酸付加物のトリ(メタ)アクリル酸付加物、2,4,6-トリ(メタ)アクリル酸付加物、トリ(メタ)アクリル酸付加物

【0042】(メタ)アクリルアミド基を2個以上有する化合物の具体例としては、N,N-メチルピペリジン(メタ)アクリルアミド、1,4-((メタ)アクリルアミド)フェニレンなどが挙げられる。

【0043】ビニル基を2個以上有する化合物の具体例としては、m-およびp-ジビニルベンゼン、エス(4-アクリルオキシフェニル)アロバン、1,5-ジ(アクリル-2,4,6-トリ(メタ)アクリルアミド、1,3,5-トリ(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

【0044】成分(A')の化合物としては、(メタ)アクリロイル基、(メタ)アクリルアミド基およびビニル基からなる群から選択される2個以上の基を有する低分子量ポリマーであるオリエー系化合物も使用できる。オリエーとしては、ノボラック型などのポリフェノール化合物、ホリエスチルオリエー、ホリエーテルオリエー、ポリウレタンオリエーなどが挙げられる。

【0045】ラジカル重合性基として、(メタ)アクリロイル基を2個以上有しているオリエー系化合物としては、フェニル、クレノール、エスフェニルおよびノボラック型ポリフェノール化合物のポリ(メタ)アクリル酸付加物、トリ(メタ)アクリル酸付加物、エスフェニル化合物のジ(メタ)アクリル酸付加物、芳香族系ポリエスチルオリエーのポリ(メタ)アクリル酸付加物、芳香族系ポリエ

ル(メタ)アクリレート、ペンシル(メタ)アクリレ-

ト、ビフェニル(メタ)アクリレート、 α -、 m -および

ビフェニル(メタ)アクリレート、 α -、 m -および

ビフェニルペンシル(メタ)アクリレート、1-ナ

フチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

好ましくない。

【0051】成分(B2)

本発明の成分(B2)である無重合開始剤は、熱により本

発明の硬化型樹脂組成物を硬化させるための必須成分で

ある。無重合開始剤(成分(B2))としては、熱により

分解してラジカルを発生する無重合開始剤のうち、無分

解温度が約30℃以上、好ましくは60℃以上の無重合合

開始剤が使用される。そのような無重合開始剤としては、

従来からラジカル重合反応の無重合開始剤として一般的

に使用されている化合物のうち、気体や水のような副生

成物を生成しない有機過酸化化合物の使用が特に好適であ

る。無分解温度が約30℃未満の無重合開始剤を使用する

と、本発明の樹脂組成物が不安定となるので好ましくな

い。

【0052】有機過酸化化合物は熱分解により、一般的に2

個のラジカルを発生するものであり、化学構造によっ

て、アルキルまたはアリール・ハロゲン化アルキル

類、ジアルキルまたはジアリール・パーオキシド類、

アルキル・パーオキシド酸類およびそのエステル類、

ジアルキル・パーオキシド酸類、ケトン・パーオキシド

酸類などに分類される。本発明においてはいずれの有機過

酸化物も使用できる。

【0053】無重合開始剤(成分(B2))の配合量は、

成分(A)と成分(A')の総量100重量部に対して0.5

〜5重量部、好ましくは1〜4重量部である。配合量が0.5

重量部未満では、熱硬化性が不良となり、硬化物の膜強

度が不十分となるため、微細な形状を精密に成形するこ

とができない。配合比が5重量部を超えると、硬化反応

が急激となりすぎ、硬化物の破壊や剥離が発生するので

好ましくない。本発明においては、2種類以上の有機過

酸化物を組み合わせて使用してもよい。

【0054】光重合開始剤(成分(B1))と熱重合開始

剤(成分(B2))が組み合わせて配合される場合、それ

ぞれの配合量は上記したとおりである。

【0055】反応性希釈剤

本発明の硬化型樹脂組成物には、脂環族炭化水素骨格を

有さないで、ラジカル重合性基を分子内に1個有する化

合物をさらに反応性希釈剤として配合してもよい。反応

性希釈剤を配合するのは、樹脂組成物の粘度や硬化性、

成形性、膜形成物の特性などの調整が必要な場合であ

る。そのような化合物としては、光硬化性や熱硬化性を

得るだけ成分(A)と同等とするために、分子内に1

個有するラジカル重合性基は、(メタ)アクリロイル

基、(メタ)アクリルアミド基、またはビニル基である

ことが特に好ましい。

【0056】(メタ)アクリロイル基を1個有する化合

物としては、例えば、 α -、 m -、1-および2-アクリル(メ

タ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリ

レート、メトキシエチルペンチル(メタ)アクリ

レート、フェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチ

ル(メタ)アクリレート、ペンシル(メタ)アクリレ-

ト、ビフェニル(メタ)アクリレート、 α -、 m -および

ビフェニル(メタ)アクリレート、 α -、 m -および

ビフェニルペンシル(メタ)アクリレート、1-ナ

フチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ナフチル(メタ)アクリレート、ナフチルペンシル

ある。

【0087】詳しくは、方法1と同様に、まず基板

上に形成された塗布膜を紫外線により未完全硬化させ

る。この光硬化では、硬化膜の表面の粘性がなくな

り、膜形成時、膜破壊、膜剥離、形状崩れが発生しない膜

物性となれば、光硬化を中止する。未完全硬化膜は、膜

形成され易い良好な膜物性を有しているため、微細な形状

を精密に膜形成できる。紫外線照射量は、通常、500～200

0mJ/cm²の範囲であり、最適条件を選択すればよい。

【0088】次いで、未完全硬化膜に、押し型を使用し

て微細な形状を膜形成する。即ち、未完全硬化膜が形成さ

れた基板を加熱状態に保持しながら、微細な形状を有す

る押し型を未完全硬化膜に押し当て、押し型の微細形状

を転写させた後、離型する。未完全硬化膜は膜形成され易

い良好な膜物性を有しているため、基板からの剥離や破

壊あるいは形状崩れなどを起こすことなく、微細な形状

を良好に膜形成でき、また膜形成後の押し型の離型性も良好

である。

【0089】この方法においても、加熱状態で膜形成加

工するのは、未完全硬化膜を少し軟化させて、膜形成を

り易にするためである。この方法においては、硬化型

樹脂組成物中に、光重合開始剤とともに、熱重合開始剤

が配合されている。加熱状態に保持しながら膜形成され

るので、熱重合開始剤としては、高温分解型の有機過酸化

物の配合が好ましく、特に、モノアルキルプロパノ

キサイトやジブチルパーオキシサイトの配合が特に好まし

10

る。

【0081】熱重合開始剤である有機過酸化物（成分

(B2)）を配合した熱硬化の場合は、前記した有機過酸

化物の熱分解温度以上に加熱して硬化させる。加熱時間

は通常10～60分間である。

【0082】光重合開始剤（成分（B1））と有機過酸化

物（成分（B2））とともに配合した光硬化と熱硬化を組

み合わせた硬化の場合は、まず、紫外線照射により、光

硬化したのち、加熱により熱硬化するのが一般的であ

る。この場合は、塗布膜を光硬化により完全硬化させな

くても、軽く熱硬化により完全硬化させることができ

る。その加熱は上記した加熱条件でよい。

【0083】光硬化または/および熱硬化後の硬化膜の

硬化状態は、フーリエ変換赤外分光分析装置や光化学反

応量計などを用いて測定できるので、本発明の硬化型

樹脂組成物が完全硬化する硬化条件は適宜決定すること

ができる。

【0084】続いて、上記した硬化方法によって得られ

た硬化膜表面に、押し型を使用して微細な形状を膜形成

すれば、微細な形状物が形成される。詳しくは、硬化膜

が形成された基板を加熱状態に保持しながら、微細な形

状を有する押し型を硬化膜に押し当て、押し型の微細形

状を硬化膜に転写させた後、離型する。本発明において

は、硬化膜は完全硬化されても膜形成され易い良好な膜物

性を有しているため、基板からの剥離や破壊あるいは膜

形成の形状崩れなどを起こすことなく、微細な形状を良好

に膜形成できる。また、膜形成後の押し型の離型性も良好で

ある。加熱状態で膜形成するのは、硬化膜を少し軟化さ

せて膜形成をより容易にするためである。

【0085】押し型による微細な形状物は、本発明の硬

化型樹脂組成物の樹脂成分（成分（A））または成分

（A'）と成分（A'）の成分組成によっても異なる

が、通常、150～300℃、好ましくは、200～300℃の加熱

温度下で、圧力は100～400MPa、好ましくは、200～300M

Paであり、時間は5～60秒、好ましくは、20～50秒であ

る。

【0086】（方法11）本発明の別の微細な形状形成物の

製造方法としては、塗布膜を適度に光硬化（未完全硬

化）させ、未完全硬化膜表面に膜形成した後、熱硬化によ

り完全硬化する方法である。この方法は、完全硬化膜の

場合よりも、緩やかな膜形成条件が採用できることに特長が

50 化温度が250℃以上であり、優れた耐熱性を有してい

る。また、本発明の微細な形状形成物は、概

して、微細な形状であっても、95%以上の極めて優れた概

度よく転写されている。押し型の微細形状は、特に制限

はないが、高さ（高さ）および幅（ビッチ）ともに数μ

m程度である。押し型の微細形状は、特に制限

る。例えば、微細成形物を250℃で1時間加熱して

も、変形、形状崩れ、破壊、割離などは起こらず、高温

での形状保持性にも優れている。従って、成形成形物

に、高温条件下で、蒸着法、スパッタリング法、イオン

・アレーナイフ法などの常法により、金属薄膜の蒸着

を行っても、微細な形状は変形することがない。さら

に、本発明の微細成形物は強度や基板との密着性に

も優れている。

【0093】本発明の硬化型樹脂組成物を用いて製造さ

れた微細成形物は、上記したような特長を活かし

て、フレキシブル、フレキシブル、フレキシブル、

レンズ、プリズムシート、光反射板、光散板、回折格

子などの部品や部材として、光学機器、液晶表示機器、

プロジェクション機器、光通信機器などの多種多様な精

密機器に使用することができる。以下の実施例により、

本発明をより具体的に説明するが、本発明は実施例に限

定されるものではない。

【0094】

【実施例】試験と測定は次記する方法にしたがった。

<成形試験：実施例1～4および比較例1～7> 縦3.0mm×

横3.0mm×厚さ1.0mmの表面に、深さ1mmで先端円半径2

mmの断面が三角形の凸形状を配列した成形用金型を

用いて、押し圧下での成形加工試験を行った。縦50mm×

横50mm×厚さ0.7mmの表面が平滑なガラス基板上に、所

定量の硬化型樹脂組成物を塗布し、溶剤を含有する樹脂

組成物の場合は、溶剤を気化除去して、樹脂組成物の塗

布膜を形成した。次に、樹脂組成物塗布膜の表面膜が

ら、所定の照射量となるまでメタルハライド灯（株）

ただでん、型UVF-301W）を光源とする紫外線を照射

し、塗布膜を光硬化させた。必要により、さらに所定の

条件で熱硬化させた。別に、上記と同じ手順と条件にし

たがって、硬化型樹脂組成物をガラス基板上に塗布した

のうち、光硬化、および必要により熱硬化させ、硬化膜を

得た。この硬化膜から試験片を切り取り、フーリエ変換

赤外分光分析装置（Perkin-Elmer社製：System2000）お

よび光化学反応熱量計（セイコー・インスツルメンツ

（株）製：型式PDC121）を用いて測定し、硬化膜が完全

硬化状態にあることを確認した。この硬化樹脂膜で被覆

されたガラス基板と成形用金型を熱板間に取り付け、所

定の押し圧下、所定の温度と時間で硬化樹脂膜表面の中

央部に成形加工し、金型を解型した後、熱板間から取り

出した。硬化樹脂膜表面の成形部分の中央部0.5mmを三

角形状の配列の直角方向に、融針式表面凹凸計（KLA Te

ncor社製：型式HRP-100）を用いて、三角形の成形状態

を測定した。金型形状の転写率（%）は、金型の寸法

と、成形の深さ方向の測定値の平均値から算出した。

【0095】<成形試験：実施例5> 光硬化を行う代わ

りに、所定の条件で熱硬化を行った以外は、上記方法と

同様にして成形試験を行った。

【0096】<成形試験：実施例6> 成形後、さらに所

定の条件で熱硬化を行ったこと、および成形硬化膜が完

全硬化状態にあることの確認と転写率の測定は熱硬化後

に行った以外は、上記方法と同様にして成形試験を行っ

た。

【0097】<実施例1> ジメチロールトリシクロ[5,

2.1,0⁺]⁸、チカソジメチロール：7.0g、1,4-シク

ロヘキサソジメチロールジメチロール：3.0gおよび

トルガキエフ907（チバ・スベシヤルチ・ケミカルス

（株）製品）：0.80gを混合、溶解して硬化型樹脂組成

物（1）を調製した。この樹脂組成物（1）を、スピン

コーターを用いてガラス基板上に塗布した。樹脂組成物

（1）の塗布膜の厚さは4μmであった。この塗布膜に紫

外線を3,600mJ/cm²となるまで照射し、光硬化樹脂膜と

していることを確認した。次に、成形用金型を用いて、

した。光硬化樹脂膜は、上記した測定により、完全硬化

していることを確認した。次に、成形用金型を用いて、

270℃において30秒間、250MPaの加圧下で、光硬化樹脂

膜の表面に成形し、金型を解型した。金型の解型性は良

好であった。成形の転写率を測定した結果は95%であ

り、非常に良好な値を得た。

【0098】<比較例1> 実施例1におけるジメチロー

ルトリシクロ[5,2,1,0⁺]⁸、チカソジメチロールのメ

代わりに、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのメ

タクリル酸2モル付加物：7.0gを使用する以外は、実施

例1と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物

（1）を調製した。この樹脂組成物（1）を用いて、実

施例1と同じ手順と条件にしたがって、ガラス基板上に

成形された光硬化樹脂膜を得た。成形試験前の光硬化樹

脂膜は完全硬化していた。成形の転写率を測定した結果

は55%と低く、三角形は崩れていた。

【0099】<比較例2> 実施例1におけるジメチロー

ルトリシクロ[5,2,1,0⁺]⁸、チカソジメチロールのメ

代わりに、トリメチロールプロパントリメチロール

ト：7.0gを使用する以外は、実施例1と同じ成分を同量

配合して、硬化型樹脂組成物（2）を調製した。この樹

脂組成物（2）を用いて、実施例1と同じ手順と条件に

した。成形試験前の光硬化樹脂膜は完全硬化していた。

成形の転写率を測定した結果は20%と非常に低く、三角

形状は崩れており、膜破壊と膜剥離も見られた。

【0100】<比較例3> 実施例1におけるジメチロー

ルトリシクロ[5,2,1,0⁺]⁸、チカソジメチロールのメ

代わりに、トリメチロールプロパントリメチロール

ト：7.0gを使用する以外は、実施

例1と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物

（3）を調製した。この樹脂組成物（3）を用いて、実施

例1と同じ手順と条件にしたがって、ガラス基板上に成

形された光硬化樹脂膜を得た。成形試験前の光硬化樹脂

膜は完全硬化していた。成形の転写率を測定した結果は

35%と非常に低く、三角形は崩れており、膜破壊も見

られた。

【0101】＜美濃2＞シマチロールリシマロ5.2.1.02.6〕マカシマタリート:6.08.4-マフル

$$-1.7 \leq x \leq 4.1 \text{ 日 } [2.2, 7.7] \text{ 入 } 7.7 \leq x \leq 11.1 \text{ 日 } (7.7, 11.1) \text{ 出 } (11.1, 14.6) \text{ 入 } (14.6, 17.8) \text{ 出 } (17.8, 20.8) \text{ 入 } (20.8, 23.0) \text{ 出}$$

チロールノロハントリクスクリート：1.08、アルカキ
ユア 907 (前出)：0.48およびタロキエ71173 (チバ・
ヌベシサルテ1・ケミカルズ (株) 製品)：0.38を混

合、溶解して硬化型樹脂組成物 (I) を調製した。この樹脂組成物 (II) を、スピンコーターを用いてガラス基板上に塗布した。樹脂組成物 (II) の塗布膜の厚さは15

まで照射し、光硬化樹脂膜とした。光硬化樹脂膜は、前記した測定により、完全硬化していることを確認した。

次に、脱泡用釜室を用いて、250℃において30秒間、200 MPaの加圧下で、光硬化樹脂膜の表面に賦形し、金型を離型した。金型の離型性は良好であった。賦形の転写率

【0102】＜比較例4＞実施例2におけるジメチロ-
ルトリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕テカゾシメタクリレート¹の

タクリル酸2モル付加物: 6.0gを使用する以外は、実施例2と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物

例2と同じ手順と条件にしたがって、ガラス基板上に膜(4)を調製した。この樹脂組成物(4)を用いて、美羅形された光硬化樹脂膜を得た。膜形成前の光硬化樹脂

図3は元主として、図2の数字を踏まえた結果は45%と低く、三角形は崩れていた。
【0103】＜比較例5＞実施例2におけるジメチロ-

代わりに、シベシタエリヌリトールへキサメタクリレート(3.2.1.6)とシベシタエリヌリトールへキサメタクリレート(3.2.1.7)を使用する以外は、実施例2と同じ成分を同量

尾弓及び、酸化型脂組成物 (5) を調整した。この脂組成物 (5) を用いて、実施例 2 と同じ手順と条件にしたがって、ガラス基板上に膜形成された光硬化樹脂膜を

得た。風化試験前の土壌化樹脂膜は完全に硬化し、三角風形の転写率を測定した結果は55%と非常に低く、三角形状は崩れ、膜破壊も見られた。

【0104】＜美濃川＞1.3-7.5mg/L
シメタリレート（共栄社化学（株）製品）：6.5%
リシクロ（5.2.1.0^{6,8}）-2-7.5mg/Lレート：

2.5g、 α -シタエリトリールトリス(4-クロロフェニル)-1,3,5-トリ
 およびトリガキエチル1700 (チバ・ヌビスアルテ4・ケミ
 カルマ(株)製品) : 0.7gを混合、溶解して硬化型樹脂

組成物 (III) を調整した。この樹脂組成物 (III) を、
スピンコーターを用いてガラス基板上に塗布した。樹脂
組成物 (III) の塗布膜の厚さは 7.1μ であった。この塗

布膜に紫外線を3,300mJ/cm²となるまで照射し、光硬化樹脂膜とした。光硬化樹脂膜は、測定した測定により、完全硬化していることを確認した。次に、膜形用金型を用いて、230℃において30秒間、200MPaの加圧下で光硬化

【0101】＜美顔機＞2.5mmロールリフト5.2.1.02.6⁵）デカシメタリフト：6.0%、4-メチル性は良好であった。賦形の転写率を測定した結果は95%化潤脂膜の表面に転写し、金型を離型した。金型の型型

【0105】<比較例6>実施例3における1,3-7 β -
であり、非常に良好な値を得た。

フェロ-ルンロハトリ×クワレ-ト：1.08、アルカリ
ユア 907 (前出)：0.48およびタロキエア71173 (チバ・
スベシヤルチ・ケミカルズ (株) 製品)：0.3gを混
ソ：6.5gを使用する以外は、実施例3と同じ成分を同量

号、溶解して硬化型樹脂組成物(11)を調製した。この樹脂組成物(11)を、スピンコーターを用いてガラス基板上に塗布した。樹脂組成物(11)の塗布膜の厚さは5μmとした。

10 したがって、ガラス基板上に成形された光硬化樹脂膜を

まで照射し、光硬化樹脂膜とした。光硬化樹脂膜は、前記した測定により、完全硬化していることを確認した。
 11.2.2.2. 照射条件と硬化率の測定
 硬化率の測定は、照射条件と硬化率の測定は、前記した測定により、完全硬化していることを確認した。
 11.2.2.3. 照射条件と硬化率の測定
 硬化率の測定は、照射条件と硬化率の測定は、前記した測定により、完全硬化していることを確認した。

2.1.02.6] 7カブシメタクリレート: 6.5%, ベンタエリ
[0106] <美聯4>メタクロホルトクリロ[5.
次に、樹脂用真空を用いて、20℃において30秒間、200
MPaの加圧下で、光硬化樹脂膜の表面に賦形し、金型を
離型した。金型の離型性は良好であった。賦形の転写率
メトリートトリブクリレート: 3.5%, アルガキエフ 907

【0102】＜比較例4＞実施例2におけるジメチロ
ルトリシクロ〔5.2.1.0^{2,6}〕チカソジメチクリートの
を測定した結果は9%であり、非常に良好な値を得た。
およびエチレンジコリコルメチルエーテルセブート：
(即出)：0.38、ジメチロルトリシクロメチルエー
10.06を混合、溶解して硬化型樹脂組成物(IV)溶液を

タリル酸 2 モル付加物 : 6.0g を使用する以外は、実験例 2 と同じ成分を同量配合して、硬化型樹脂組成物とし、さらに、少し減圧下で 50℃ に加熱して、含有する

(4) を調整した。この樹脂組合物 (4) を用いて、実施例2と同じ手順と条件にしたがって、ガラス基板上に膜を得た。この塗布膜に紫外線を2,500mJ/cm²となるまで照射し、続いて、120℃で30分加熱して、光/熱で照射し、続いて、膜形成後の光硬化樹脂

【0103】＜比較例5＞実施例2におけるジメチロキシ元素を酸化して、炭素の残存率を測定した結果は45%と低く、三角形状は崩れていた。

[illegible]

脂組成物 (5) を用いて、実施例 2 と同じ手順と条件に
照らして、特に空脂組成物 (5) を調整した。この調
整に脂組成物の表面に、赤色にしたがって、ノルミナ
を厚さ約 0.1 μm となるように蒸着して、光反射板とし
た。この光反射板の表面形状を融針式表面凹凸計を用い

【0107】＜比較例7＞実施例4におけるジメチローキシシリコーン樹脂の軟化点を測定した結果は5%と非常に低く、三角形状に崩れ、脆破壊も見られた。

（測定したところ、三角形状の崩れは至々見られるが）

得た。厚さ約0.5mmの片を取出し、室温で完全に乾燥させた後、熱分解装置にて熱分解を行った。その結果、重量残率（500℃以上）は約5%であった。

[0104] <実施例3> 1,3-ブタジエンシオールシマクツリート (共栄社化学 (株) 製品) : 6.5%, リシクロ (5.2.1.0⁶) -2-ブタジエンリート : 40 付加物のシマクツリート : 6.5% を使用する以外は、要

2.5g、ヘキサエリトリールトリキナクリレート：1.0g
およびトルガキエフ1700（チバ・ヌベサル社）：タミ
カルヌ（株）製品）：0.7gを混合、溶解して硬化型樹脂
例4と同じ手順と条件にしたがって、ガラス基板上に膜

組成物 (III) を調整した。この調整組成物 (III) を、
スピンコーターを用いてガラス基板上に塗布した。樹脂
組成物 (III) の塗布膜の厚さは $17\mu\text{m}$ であった。この塗
布膜は50%と非常に低く、三角形は崩れていた。

布版に紫外線を3,300m μ なるまで照射し、光硬化樹脂とした。光硬化樹脂膜は、前記した測定により、完全硬化していることを確認した。次に、試料用金型を用いて、230℃において30秒間、200mm ϕ の加圧下で光硬化ロバークキャスト:0.28およびエチルノグリコールメチルアクリトールトリブクリレート:3.5g、トブチルハイト:2.1g、 ϕ ノカメジタクリレート:6.5g、ヘンタエリ【10108】<美商陶5>メチクロールトリブロ【5.50ロバークキャスト:0.28およびエチルノグリコールメチル

23

ルエーテラアセテート：10.0gを混合、溶解して硬化型樹脂組成物（V）溶液を調整した。この樹脂組成物（V）溶液を、スピンコーターを用いてガラス基板上に塗布した。続いて、室温に放置し、さらに、少し減圧下で50℃に加熱して、含有する溶剤を気化除去し、厚さ3μmの樹脂組成物（V）の塗布膜を得た。この塗布膜を、120℃で20分間、さらに150℃で20分間加熱して、熱硬化樹脂膜とした。熱硬化樹脂膜は、前記した測定により、完全硬化していることを確認した。次に、賦形用金型を用いて、250℃において30秒間、250MPaの加圧下で熱硬化樹脂膜の表面に賦形し、金型を離型した。金型の離型性は良好であった。賦形の転写率を測定した結果は95%であり、非常に良好な値を得た。賦形された硬化樹脂膜の表面に、常法にしたがって、アルミニウムを厚さ約0.1μmとなるように蒸着して、光反射板とした。この光反射板の表面形状を触針式表面凹凸計を用いて測定したところ、三角形の崩れは全く見られなかった。

【0109】＜実施例6＞ジメチルトリシクロ（5,2,1,0^{2,6}）テカベンジメタクリレート：6.5g、ベンタエリトリールトリアクリレート：3.5g、アルガキュア907（前出）：0.3g、ジシメシルパネオキサイド：0.2gおよびエチレングリコールメタクリレート：10.0gを混合、溶解して硬化型樹脂組成物（VI）溶液を調整した。この樹脂組成物（VI）溶液を、スピンコーターを用

フロントページの続き

Fターム（参考）4F071 A33 ACD8 AE03 AF54 AG28
AH19 BA02 BB12 BC02
4J015 BA03 BA04 BA05 BA06 BA07
4J100 AL08P AL62R AL63R AL66P
AL66Q AL66R AL67R BA02R
BC04Q BC07P BC07Q BC09P
BC09Q BC12P BC45R BC48R
BC74R BC75R CA01 CA04
CA05 CA23 FA03 FA18 JA32
JA33

いてガラス基板上に塗布した。続いて、室温に放置し、さらに、少し減圧下で50℃に加熱して、含有する溶剤を気化除去し、厚さ3μmの樹脂組成物（VI）の塗布膜を得た。この塗布膜に紫外線を1,200mJ/cm²となるまで照射し、粘着性のない光硬化樹脂膜とした。次に、賦形用金型を用いて、140℃で15秒間、180MPaの加圧下で光硬化樹脂膜の表面に賦形し、金型を離型した。金型の離型性は良好であった。続いて、200℃で20分間加熱して、賦形された光/熱硬化樹脂膜とした。賦形された光/熱硬化樹脂膜は、前記した測定により、完全硬化していることを確認した。賦形の転写率を測定した結果は95%であり、非常に良好な値を得た。賦形された硬化樹脂膜の表面に、常法にしたがって、アルミニウムを厚さ約0.1μmとなるように蒸着して、光反射板とした。この光反射板の表面形状を触針式表面凹凸計を用いて測定したところ、三角形の崩れは全く見られなかった。

【0110】

【発明の効果】本発明の硬化型樹脂組成物により、硬化時の収縮、未完全硬化、気泡残留、ならびに賦形時の膜破壊、膜剥離、形状崩れおよび歪みなどの問題を引き起こすことなく、微細形状が精度よく賦形された、十分な強度と耐熱性を有する微細賦形成形物を簡便に製造できる。

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the invention]

[0001]

[Field of the invention] This invention relates to a hardening resin constituent, the hardening

resin constituent excellent in especially detailed formativeness, and the detailed size

enlargement molded product manufactured using this constituent. In detail, it is related with the

hardening resin constituent which excels [surface / after photo-curing or/and heat curing /

hardened material] in detailed formativeness, and the detailed size enlargement molded

product in which size enlargement of the detailed shape was carried out to the hardened

material surface.

[0002]

[Description of the Prior Art] The molded product which carried out size enlargement of the

detailed shape to the surface or a surface has been used using a photo-curing type or a heat-

hardened type resin composition as parts and members, such as a variety of optical

instruments, liquid crystal display device, projection apparatus, and optical communication

equipment. As an example of representation as such parts or a member, a Fresnel lens, a

lenticular lens, a micro lens, a prism sheet, a light reflection plate, an optical diffusion board, a

diffraction grating, etc. can be illustrated. About manufacture of such parts or a member,

various manufacturing methods for carrying out size enlargement of the minute shape have

been proposed.

[0003] In [for example] the patent documents 1 in the field of a Fresnel lens, (A) Urethane

(meta) acrylate and/or epoxy (meta) acrylate, (B) Pour in ethylenic unsaturation group content

compounds other than (A), (C) semicarbazide compound, and the resin composition that

consists of a (D) photopolymerization initiator between a metallic mold and a transparent

substrate, it is made to harden by UV irradiation, and the art of manufacturing a Fresnel lens is reported. Although the mold reproducibility of die shape is indicated that it is good and there is

little coloring after heating (100 **) neglect, the value with important size of die shape, thickness of mold goods, amount of UV irradiation, etc. is not indicated. A fixed quantity of mold reproducibility has not turned and is not observed subjectively. Furthermore by this manufacturing method, there are the following problems.

[0004](Meta) Since the rate of cure shrinkage of an acrylate compound is generally about 10% (volume), its mold-release characteristic is visible to fitness apparently, but one side is not so enough as the mold reproducibility of die shape. If a nail is forced on the mold-goods surface under ordinary temperature, marks will stick, it is indicated that this scratch is recovered in 30 minutes, and this does not show hardness flexible mold goods and sufficient, but it means that heat resistance is insufficient.

[0005]In the patent documents 2 for example, Diacrylate of ester of dimethacrylate:30 - 60-% of the weight hydroxy [(2)] PIPARIN acid, and neopentyl glycol which is ethyleneoxide denaturation bisphenol A : (1) 5 - 20-% of the weight phenoxy [(3)] ethyl, or phenoxyethoxyethyl acrylate : Depending on the case, with the resinous principle which consists of 25 to 50 % of the weight. N-vinyl pyrrolidone : (4) The ultraviolet curing type resin composition which consists of a resinous principle which added 1 to 6 % of the weight, and a photopolymerization initiator, it is made to intervene between the mold made of metal or a synthetic resin and transparent resin base which have Fresnel lens shape, and the production technology which irradiates with ultraviolet rays and forms a lens part in one is reported. There are the following problems in this manufacturing method.

[0006]Although a resinous principle (3) lowers the viscosity of a resin composition as described, and blended as a dilution monomer for avoiding the contamination of air bubbles, it does not blend like a statement, the cure shrinkage at the time of a polymerization will become large, and a mold-release characteristic will become good, but lens mold transfer nature worsens. Although having elastic force is indicated as one of the features of a hardened material, although there is elastic force in a hardened material, there is no hardness, and heat resistance is not enough.

[0007]In [for example] the patent documents 3 in the field of a lenticular lens, Thermoplastic polymer : (1) The active energy line hardening type resin composition which becomes 20 to 80 in resin composition 100 weight section weight section (2) intramolecular from the monomer (3) photopolymerization initiator which has one or more unsaturated double bonds, After applying to one side or both sides of a sheet-shaped transparent base material (3 mm or less in thickness), a flat tip or a rolled form lens mold is stuck, a lens pattern is transferred, the resin composition which irradiated with and applied the activity energy line is stiffened, and the production technology which obtains a lens sheet is reported. There are the following problems in this manufacturing method.

[0008]Since a lot of thermoplastic polymer is blended (it is 20 to 80 weight section to resin

composition 100 weight section), removal of the air bubbles twisted and mixed in the coating method (the solution coating method, heating coating method, and extrusion coating method using a solvent are indicated.) is difficult. Since a lot of thermoplastic polymer (what has a linear structure) is blended, naturally heat resistance is remarkably low. Although a rolled form metallic mold with large (pitch 400micrometer, the curvature radius of 214 micrometers, a depth of 137 micrometers) lens pattern shape is used and it is described in the example that the lens pattern was transferred precisely, The state of the resin composition applied to the transparent base material is not different from thermoplastics material at all, therefore is dramatically difficult to transfer [a minute lens pattern and] especially a lens pattern of 10 micrometers or less.

[0009]for example in the patent documents 4 in the field of a micro lens -- the (A) polymer (thing meltable to (B)), and the (B) monomer (photopolymerization be possible)

it is plate-like (in an example,) about the resin composition (at a room temperature, it is 10,000 poise or more) which consists of an optical start type catalyst, 0.5 mm in thickness and 5-6 cm in diameter are used, and it is a photo mask (in an example.). After irradiating with a chemical lamp through 650-micrometer [in diameter], and pitch 800micrometer, or 350-micrometer [in diameter], and pitch 390micrometer and forming a cylindrical lens part with convex, A photo mask is removed and the manufacturing method which irradiates that whole it is monotonous with the parallel beam of ultraviolet rays, stiffens a non-hard spot, and produces a plastic microlens array is reported. There are the following problems in this manufacturing method.

[0010]The above-mentioned resin composition is a resin composition which dissolved a lot of polymers (an example 50 % of the weight of polymethylmethacrylates) in the monomer, and since it is necessary to make it hyperviscosity extremely in order to consider it as plate-like, removal of the air bubbles mixed at the time of the dissolution is dramatically difficult. Since a lot of [the above-mentioned resin composition] meltable polymers (thermoplastics) are mixed, the microlens array hardened and produced is remarkably inferior to heat resistance. By the method of carrying out photo-curing of a photopolymerization monomer like acrylate through a photo mask, hardening of minute sections and especially the thing you control the size of 10 micrometers or less, and is made to harden precisely are impossible.

[0011]in [for example] the patent documents 5 in the field of a prism sheet, an active energy line hardening type resin composition (what is excellent in transparency and gives a bridge construction curing polymerization thing.) (Meta) The acrylic ester system is especially indicated to be desirable. The application process applied to a die, The laminating process which piles up a transparent base material (3 mm or less in thickness), the curing process which irradiates with and stiffens an actively energy line, and the release process which releases a molded product from mold from a die are performed, The production technology which produces the triangular prism sheet for liquid crystal displays in which many prism of the

long and slender section triangular shape whose angle of a vertical angle is 70-110 degrees was formed continuously is reported. The rate of bending flexibility of the obtained triangular prism sheet is made good [that it is 10000 - 50000 kg/cm²]. The sizes of a triangular prism are 70-90 micrometers in pitch, and 30-50 micrometers in height.

If thickness is a 4-10-inch screen, 200-500 micrometers is indicated to be good.

There are the following problems in this manufacturing method.

[0012] Although it is indicated that it had the shape as a design, in the resin composition which consists of an ingredient indicated in the example, the shape of the triangular prism after cure molding has a large rate of cure shrinkage, and in order to obtain the shape of the triangular prism to need, it produces big difficulty in the design of a forming mold. With the kind of ingredient which constitutes a resin composition, the rate of a compounding ratio, etc., in order that the rate of cure shrinkage may change a lot, the precise design of a die becomes much more difficult. In a resin composition with such a large rate of cure shrinkage, a minute-shaped prism sheet and especially the manufacture by the cure molding of a prism sheet of 10

micrometers or less are impossible.

[0013] In the field of the optical diffusion board, the manufacturing method with which hardening resin is formed, for example as shape which has refractivity on it with a transparent resin film base in the patent documents 6 is indicated as follows. Although it is supposed that not less than (200micro in thickness) about 80% of thing has preferred visible light transmission and there is no restriction in hardening resin in any way on the other hand as a transparent resin film, it is supposed from on dimensional accuracy that an ultraviolet curing type acrylic resin is especially preferred. As shape which has refractivity, the shape of boiled fish paste, the shape of many pyramids, the shape of a washboard, etc. are illustrated, and the height is made preferred [5-10 micrometers]. On the other hand, it is the grade described in the example to be ultraviolet curing type acrylic resin system ink (refractive indices 1.47 and 1.43)

about hardening resin. There are the following problems in this manufacturing method.

[0014] If hardening resin is used at all, cure shrinkage is not avoided but especially the cure shrinkage of the acrylic resin of the ultraviolet curing type made desirable is large. Therefore, in order to form the shape of the refractivity to need correctly for the completely same reason with having described above, extraordinary difficulty is produced in the design of a die.

[0015] In the field of the light reflection plate, the manufacturing method of the reflector is indicated as follows, for example in the patent documents 7. The photopolymer liquid of a resist system is applied to the glass base material upper surface. It heats using heating

apparatus (more than 80-100 °C x 1 minute), the solvent contained in photopolymer liquid is removed, and a photosensitive resin layer (2-5 micrometers) is formed on a glass substrate. A transcription mold is removed after pushing a transcription mold (the pitch of 5-50 micrometers, a depth of 0.1-3 micrometers of a crevice, internal angle-of-inclination-18-18 degree) against

an unhardened photosensitive resin layer ($30 - 50 \text{ kg/cm}^2 \times 30 \text{ seconds} - 10 \text{ minutes}$). It irradiates with ultraviolet rays from the rear-face side of a glass substrate (more than 50 mJ/cm^2), and a photosensitive resin layer is stiffened. It heats using heating apparatus (more than about $[240^\circ \text{C} \times 1 \text{ minute}]$, and a photosensitive resin layer is calcinated. Finally, aluminum is formed on the surface of a photosensitive resin layer, and a reflector is completed.

There are the following problems in this manufacturing method.

[0016] The photosensitive resin layer of the thin film which removed the solvent from the applied photopolymer liquid and was formed has not hardened, and the resin layer with an uncured state has insufficient film properties (hardness, intensity, etc.), and by minute mold aggressiveness of the transcription mold of shape. Destruction of a thin film, form collapse, exfoliation, etc. take place, and concave-shaped size enlargement is difficult. When carrying out die pressing and removing a next transcription mold from an unhardened photosensitive resin layer, die releasing of a photosensitive resin layer is bad, and destruction of the same resin layer, form collapse, exfoliation, etc. take place. Since a hardened type photoresist system photopolymer generally has the large rate of cure shrinkage, the accurate size enlargement as a design is difficult. A heat-resistant system photopolymer (for example, imide system photoresist) also has the problem of generating a by-product (for example, water) in heat cure reaction time.

[0017] In [for example] the patent documents 8 in the field of a diffraction grating, (A) Polyfunctional urethane denaturation polyester, (meta-) acrylate (700 or more molecular weights): -- 25 to 45 % of the weight (B) polyfunctional (meta-) acrylate (700 or more molecular weights): -- 31 - 50 % of the weight (C) monofunctional acrylate: -- the resin layer of the photo-curing type resin composition which consists of 5 - a 44-% of the weight (D) photopolymerization initiator being formed on a base, and, The diffraction grating in which the resin layer has repetition shape is proposed. An antireflection layer or a reflecting layer is formed in the surface. The resin layer which has repetition shape is fabricated by the casting method using molds, such as glass, metal, and a plastic, and it characterizes by the endurance of the obtained diffraction grating being excellent. There are the following problems in this manufacturing method.

[0018] Since both an ingredient (A) and an ingredient (B) are polyfunctional (meta) acrylate, their contraction at the time of photo-curing is large, and it is dramatically difficult to consider it as the minute shape as a design by cast molding. A molecular weight is large, durability test of an example is [only carrying out at 70°C low temperature, and], and its heat resistance in an elevated temperature is poor as it is supposed that 700-5,000 (an example 860-3,000) are preferred as for the number average molecular weight of an ingredient (A).

[0019]

[Patent documents 1] JP,6-16721,A[Patent documents 2] JP,6-263831,A[Patent documents 3]

JP,7-128503,A[Patent documents 4] JP,6-208008,A[Patent documents 5] JP,6-67004,A[Patent documents 6] JP,5-196808,A[Patent documents 7] JP,11-42649,A[Patent documents 8] JP,6-265710,A[0020]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The above-mentioned conventional known art can be classified as follows as a method of manufacturing the detailed size enlargement molded product which used the hardening resin constituent.

** Light or a manufacturing method made to heat-harden after pouring a hardening resin constituent into a die.

** Light or a manufacturing method which heat-hardens after pressing [or], dropping or

applying a hardening resin constituent to a substrate, and pressing a size enlargement type.

** A manufacturing method which removes an uncured part after dropping or applying a

hardening resin constituent to a substrate and carrying out photo-curing selectively through a

photo mask.

[0021]In the above-mentioned manufacturing method of ** - ** , since the rate of cure shrinkage is large, in the corner of design shape, a tip part, a pars basilaris ossis occipitalis, etc., there is a common problem that it is dramatically difficult to carry out size enlargement of the precise shape as a design, and is easy to generate exfoliation with a substrate at the time of hardening, and distortion occurs in a hardened material. It is also difficult to obtain the molded product which has sufficient intensity and heat resistance.

[0022]At cast molding in the method of the above-mentioned ** , since removal of the mixed air bubbles is almost impossible, the air bubbles which remained lead to the defect of a molded product, and serve as an important quality defect with the molded product of an optical

application especially. In the method of the above-mentioned ** , after applying a hardening

resin constituent to a substrate, the solvent to contain in the resin (constituent) layer which is

not hardened [which removed by evaporation etc. and was formed]. A metallic mold etc. are

pressed, when transferring and carrying out size enlargement of the shape, the film properties

(hardness, intensity, adhesion, etc.) of a resin (constituent) layer are insufficient, and serious

problems, such as membranous destruction, shape collapse, and exfoliation, occur. The form

collapse after pressing and carrying out size enlargement of the metallic mold etc. in an

unhardened resin (constituent) layer is dramatically large, and since die releasing becomes it

is remarkable and poor especially in a detailed and precise mold, precise size enlargement is

impossible.

[0023]This invention is made for the purpose of solving the problem of the above-mentioned

conventional technology. Namely, the contraction at the time of hardening, the formation of

incomplete full hard, cellular remains, and the film destruction at the time of size enlargement,

Minute shape aims at providing the hardening resin constituent which can be manufactured

simple for the detailed size enlargement molded product which has sufficient intensity by which

size enlargement was carried out good, and heat resistance, without generating problems, such as film peeling, shape collapse, and distortion.

[0024] Again this invention The contraction at the time of hardening, the formation of incomplete full hard, cellular remains, and the film destruction at the time of size enlargement, it aims at providing the detailed size enlargement molded product without problems, such as film peeling, shape collapse, and distortion, in which minute shape has sufficient intensity by which size enlargement was carried out good, and heat resistance, its manufacturing method, and the precision mechanical equipment with which this molded product was used.

[0025]

[Means for Solving the Problem] This inventions are a compound which has (A) alicycle fellows hydrocarbon skeleton and a radical polymerization nature group at least, and a hardening resin constituent consisting of a (B) polymerization initiator.

[0026] This invention is the precision mechanical equipment with which a detailed size

enlargement molded product and this molded product, wherein it is obtained from the above-

mentioned hardening resin constituent, it uses a force piston for the hardened material surface again and size enlargement of the minute shape is carried out were used.

[0027] This invention is a manufacturing method of a detailed size enlargement molded product

carrying out size enlargement of the minute shape to the hardened material surface, after

making incomplete ** harden the above-mentioned hardening resin constituent thoroughly on a substrate further, in this invention, after making incomplete ** harden a hardening resin

constituent thoroughly in this way, since size enlargement is carried out, cure shrinkage does

not affect size enlargement shape, but can carry out size enlargement of the minute shape as

a design simple. Since size enlargement is carried out to a hardened film-like hardened

material at the time of size enlargement of minute shape, serious problems, such as film

destruction, film peeling, shape collapse, and distortion, are not generated at all, either. That

is, all technical problems that a Prior art in a manufacturing method of a detailed size

enlargement molded product using a hardening resin constituent holds can be solved by this

invention.

[0028] The artifice of this invention was able to find out that an above-mentioned method was

applicable only to a hardening resin constituent which uses specific hardening resin as an

ingredient, and were able to reach this invention.

[0029]

[Embodiment of the invention] Fundamentally, the hardening resin constituent of this invention

uses as an essential ingredient the compound (it is written as an ingredient (A) among this

specification.) which has (A) alicycle fellows hydrocarbon skeleton and a radical polymerization

nature group, and the (B) polymerization initiator (it is written as an ingredient (B) among this

specification.). In this invention, as occasion demands, the compound (it is hereafter written as

an ingredient (A'), which has a radical polymerization nature group is used together with an ingredient (A) without having an alicycle (A') follows hydrocarbon skeleton.

[0030] The compound which is an ingredient (A) of "ingredient (A)" this invention has an alicycle follows hydrocarbon skeleton and a radical polymerization nature group. An alicycle follows hydrocarbon skeleton is a cyclic hydrocarbon skeleton which does not show aromatic property, there are 1 cyclic and a polycyclic type of 2 or more cyclic one, and a terpene skeleton and a steroid skeleton are also contained in a broad sense. The alicycle follows hydrocarbon skeleton may have a duplex or an unsaturated bond like a triple bond as hydrocarbon combination (carbon-carbon bonding which forms a ring), and may have a substituent like an alkyl group. An endocyclic carbon number (it is written as C.) For example, C₆ expresses that the carbon number of a ring is 6. The following is also the same notation. If it carries out, C₅ - C₁₂ are known, but chemically, C₅ - C₈ are stable and its alicycle follows hydrocarbon skeleton of C₅ - C₆ is especially preferred. When it illustrates with cyclic saturated hydrocarbon, specifically Cyclopentane, cyclohexane, ethylcyclohexane, 1 and 3, 5-trimethylcyclohexane, Bicyclo [1 cyclic alicycle follows hydrocarbon skeletons, such as dicyclohexyl, dicyclohexyl methane, 2,2-dicyclohexyl propane, tricyclohexyl methane as cycloheptane, and cyclooctane,] [2, 1, 1] Bicyclo [hexane,] [4, 1, 0] Bicyclo [heptane,] [2, 2, 1] Bicyclo [heptane (norbornane),] [3, 2, 1] Bicyclo [octane,] [4, 2, 0] Bicyclo [octane,] [4, 3, 0] Bicyclo [nonane,] [4, 4, 0] Bicyclo [Decan (decahydronaphthalene),] [4, 2, 2] 2 cyclic alicycle follows hydrocarbon skeletons, such as Decan, tricyclo [5, 2, 1, 0², 6] Decan, tricyclo [3, 3, 1, 1³, 7] Decan (adamantane), methyladamantan, tricyclo [6, 2, 1, 0², 7] 3 cyclic alicycle follows hydrocarbon skeletons, such as an undecane, tetracyclo [6, 2, 1, 1³, 6, 0², 7] There are 4 cyclic alicycle follows hydrocarbon skeletons, such as a dodecane.

[0031] In the above-mentioned alicycle follows hydrocarbon skeleton, if it chooses from the formativeness of minute shape, the thing of 2 or more cyclic ones which has bulky molecular structure is preferred, and the thing of 3 or more cyclic one is more preferred. The compound which has a 1 cyclic alicycle follows hydrocarbon skeleton is effectively used as reactive diluent of the compound which has a polycyclic type alicycle follows hydrocarbon skeleton of 2 or more cyclic one.

[0032] The radical polymerization nature group which the compound which is an ingredient (A) of this invention has is a basis which contains the unsaturated bond which can carry out a radical polymerization with either an optical exposure or heating under existence of a photopolymerization initiator or a thermal polymerization initiator. Specifically as such a radical polymerization nature group, they are an acrylyl group (meta), an acrylamide (meta) group, and a vinyl group (an allyl group and a meta-allyl group are included.). The following is also the same. An ethynyl group, an isopropenyl group, a vinyl ether group, a vinyl thioether group, a

vinyl ketone group, a vinyl ester group, a vinylamino group, etc. are mentioned. the notation of this detailed in the letter one, an acrylyl group (meta-), an acrylamide (meta-) group, etc. includes and means "an acrylyl group and a methacryloyl group", and "an acrylamide group and a methacrylamide group", respectively.

[0033]As for the compound of an ingredient (A), it is preferred to have a radical polymerization nature group in [two or more] a molecule, and two or more radical polymerization nature groups are chosen from the group of the above-mentioned radical polymerization nature group. The film property or heat resistance to which size enlargement of the radical polymerization nature group is carried out in use of only one compound will not necessarily become sufficient. Even if they differ, respectively, and two or more radical polymerization groups which it has in the same molecule are the same, they are not cared about. The compound which has one radical polymerization nature group can be effectively used as reactive diluent.

[0034]From a viewpoint of hardenability (polymerization nature) or the physical properties of a hardened material, two or more desirable radical polymerization nature groups, (Meta) It is chosen from the group which consists of an acrylyl group, an acrylamide (meta) group, a vinyl group, a vinyl ether group, and a vinyl ester group, and is chosen from the group which consists of an acrylyl group (meta), an acrylamide (meta) group, and a vinyl group more preferably.

[0035]In the compound which is an ingredient (A) of this invention, the alicycle follows hydrocarbon skeleton and the radical polymerization nature group may be connected directly, and, Or -O-, -CH₂O-, -(CH₂)²O-, -O(CH₂)²O-, -(CH₂)³O-, -O(CH₂)²O-, -OCH₂CH(CH₃)O-, -it may be indirectly connected by connecting groups, such as O(CH₂)⁴O-, -OCH₂CH(OH)CH₂O-, -CH₂O-, -(CH₂)²-, and -(CH₂)³-. If the number of carbon atoms of a connecting group becomes seven or more, since a problem will appear in detailed formativeness or heat resistance, it is not desirable.

[0036]Even if small among the compounds which have the above-mentioned alicycle follows hydrocarbon skeleton and a radical polymerization nature group as an ingredient (A) of this invention Preferably cyclic [2 or more] The polycyclic type alicycle follows hydrocarbon skeleton of 3 or more cyclic one, it is preferred to use the compound which has the two or more above-mentioned radical polymerization nature groups" (it is hereafter written as a compound (a1)). At this time, "The compound which has a 1 cyclic alicycle follows hydrocarbon skeleton and one or more radical polymerization nature groups," (it is hereafter written as a compound (a2).) -- when using it effectively as reactive diluent, the compounding ratios of a compound (a1) and a compound (a2) are 100:0-60:40 (weight section), and are 100:0-70:30 (weight section) preferably.

[0037] In this invention, "The compound which has an alicyclic hydrocarbon skeleton of a polycyclic type, and one radical polymerization nature group," (it is hereafter written as a compound (a3)) — when using it effectively as reactive diluent, the compounding ratios of a compound (a1) and a compound (a3) are 100:0-60:40 (weight section), and are 100:0-65:35 (weight section) preferably.

[0038] The compound which does not have an alicyclic hydrocarbon skeleton and has a radical polymerization nature group in "ingredient (A)" this invention as described above when the adjustment and improvement in the viscosity control of the hardening resin constituent of this invention or the physical properties of a hardened material are required (an ingredient (A)) may be used together. Compounds, such as an aliphatic series system which has the above-mentioned radical polymerization nature group as a compound of such an ingredient (A), for example, an aromatic system, and a heterocyclic system, are mentioned, also in an ingredient (A), use of the compound which has two or more bases chosen from the group which consists of an acrylyl group, an acrylamide (meta-) group, and a vinyl group as (meta-) a radical polymerization nature group is preferred.

[0039] (Meta) As an example of an aliphatic series system compound of having two or more acrylyl groups, Ethylene-glycol-di(metha)acrylate, 1, and 2- and 1, 3-propyleneglycol di(metha)acrylate, 1, 4-butanediol di(metha)acrylate, neopentyl glycol di(metha)acrylate, GURISERINJ (meta) acrylate, trimethylolmethane tri(metha)acrylate, TORIMECHI roll pro panty (meta) acrylate, penta ERIS RITORTORI (meta) acrylate, Pentaerythritol tetra (meta) acrylate, ditrimethylol propane tetra (meta) acrylate, The Tori (meta) acrylate, trimethylolmethane triglycidyl ether, and dipentaerythritol hexa (meta) acrylate, trimethylolmethane triglycidyl ether, and trimethylolpropane triglycidyl ether, The Tori (meta) acrylic acid adducts of glycerol triglycidyl ether, the tetra (meta) acrylic acid adducts of pentaerythritol tetraglycidyl ether, the tetra (meta) acrylic acid adducts of ditrimethylol propane tetraglycidyl ether, The hexa (meta) acrylic acid adducts of dipentaerythritol hexa glycidyl ether, etc. are mentioned.

[0040] (Meta) As an example of an aromatic system compound of having two or more acrylyl groups, Ethyleneoxide and propylene oxide addition di(metha)acrylate of bisphenol A and F, The biphenyl 4, 4' - di(metha)acrylate and diphenyl ether 4 and 4'-di(metha)acrylate, A 9,9-bis[4-(meth)acryloxy phenyl] fluorene, A 9,9-bis[4-(meta) acryloxy ethoxyphenyl] fluorene, Bisphenol A and the JI (meta) acrylic acid adducts of F diglycidyl ether, The JI (meta) acrylic acid adducts of bisphenol A, F screw (glycidyl)oxy ethyl ether, and a screw (glycidyl) propyl ether, Biphenyl and the 3,5,3',5'-tetramethyl biphenyl 4, the JI (meta) acrylic acid adducts of 4'-diglycidyl ether, The naphthalene-1, the JI (meta) acrylic acid adducts of 6-diglycidyl ether, The Tori (meta) acrylic acid adducts of triphenylmethane 4,4',4"-triglycidyl ether, the tetra (meta) acrylic acid adducts of 1,2-tetrakis (p-glycidyl phenyl ether) ethane, The JI (meta) acrylic acid adducts of a 9,9-bis(p-glycidyl phenyl ether) fluorene, etc. are mentioned.

[0041](Meta) As an example of a heterocyclic system compound of having two or more acrylyl groups, A 1,4- β l (meta) acryloyl piperazine, 2,4- β l (meta) acryloyl 5,5-dimethylhydantoin, 1,3,5-Torl (meta) acryloyl hexahydrotriazine, screw [2-(meta) acryloyloxyethyl]-(2-hydroxyethyl) isocyanurate, Tris [2-(meta) acryloyloxyethyl] isocyanurate, 2, the β l (meta) acrylic acid adducts of 4-diglycidyl 5,5-dimethylhydantoin, The Torl (meta) acrylic acid adducts of triglycidyl isocyanurate, 2,4,6-tris (dihydroxy methylamino)-1,3,5-triazine hexa (meta) acrylate, etc. are mentioned.

[0042](Meta) As an example of a compound of having two or more acrylamide groups, N,N-methylenebis (meta) (acrylamide), 1,4-(meta) (acrylamide methyl) phenylene, etc. are mentioned.

[0043]As an example of a compound of having two or more vinyl groups, m- and p-divinylbenzene, bis(4-allyloxy phenyl)propane, 1,5-diallyl-3-propyl isocyanurate, 2,4,6-tris (vinylmethoxy)-1,3,5-Torl (meta) allyl isocyanurate, etc. are mentioned.

[0044]the oligomer system compound which is low molecular weight polymer which has two or more bases chosen from the group which consists of an acrylyl group (meta-), an acrylamide (meta-) group, and a vinyl group as a compound of an ingredient (A') can also be used. As oligomer, polyphenol condensates, such as a novolac type, a polyester oligomer, polyether oligomer, polyurethane oligomer, etc. are mentioned.

[0045]As a radical polymerization nature group, as an oligomer system compound which has two or more acrylyl groups (meta), Phenol, cresol, bisphenol A, and the poly (meta) acrylic acid adducts of the novolac type polyphenol condensate of diphenol, The poly (meta) acrylic acid adducts of a tris(hydroxyphenyl) methane condensate, Bisphenol A and the β l (meta) acrylic acid adducts of the condensate of F and epichlorohydrin, the poly (meta) acrylate of an aromatic system polyester oligomer, the poly (meta) acrylate of aromatic system polyurethane oligomer, etc. are mentioned.

[0046]As an ingredient (A'), the compound which has compatibility to an ingredient (A) is independently used for two or more kinds also in the above-mentioned compound, combining. When using it combining two or more kinds of compounds, it is preferred to choose the compound of each other with good compatibility. this invention -- setting -- an ingredient (A') -- loadings -- an ingredient -- (A --) -- an ingredient (A') -- a total amount -- 30 -- % of the weight -- less than -- desirable -- 20 -- % of the weight -- less than -- it is .

[0047]The polymerization initiator which is an ingredient (B) of "ingredient (B)" this invention is an essential ingredient for stiffening the hardening resin constituent of this invention. As an ingredient (B) of this invention, a photopolymerization initiator (it is hereafter written as an ingredient (B1)) or/and a thermal polymerization initiator (it is hereafter written as an ingredient (B-2)) are used. It depends for selection of a polymerization initiator on a curing method. When making it face to harden the hardening resin constituent of this invention in detail and

performing photo-curing independently, a photopolymerization initiator (ingredient (B1)) is blended independently, When performing heat curing independently, a thermal polymerization initiator (ingredient (B-2)) is blended independently, and when carrying out combining photocuring and heat curing, a photopolymerization initiator (ingredient (B1)) and a thermal polymerization initiator (ingredient (B-2)) combine, and are blended.

[0048]ingredient (B1)

The photopolymerization initiator which is an ingredient (B1) of this invention is an essential ingredient for stiffening the hardening resin constituent of this invention by optical exposure. Of course, when making it harden by electron beam irradiation, it is unnecessary, but as a curing method, it is dramatically expensive, and, generally hard to adopt.

[0049]As a photopolymerization initiator (ingredient (B1)), there is no compound which is limited to this invention. The photopolymerization initiator currently generally used, i.e.,

acetophenones, and benzophenones. Diacetyl, benzyl, benzoin, benzoin ether, Benzyl dimethyl ketals, benzoyl benzoate, and hydroxyphenyl ketone. All of organophosphorus compound system photopolymerization initiators, such as organosulfur compound system photopolymerization initiators, such as carbonyl compound system photopolymerization

initiators, such as aminophenyl ketone, CHIRAU MU sulfide, and thioxan tons, acyl phosphine oxide, and acyl phosphinate, etc. can use it. In this invention, the photopolymerization initiator of such various sorts is independently used combining two or more kinds.

[0050]The loadings of a photopolymerization initiator (ingredient (B1)) are 1 - 8 weight section preferably 0.5 to 10 weight section to total amount 100 weight section of an ingredient (A) and an ingredient (A'). Since loadings become poor [a photoresist] in less than 0.5 weight

sections and become insufficient [the film strength of a hardened material], size enlargement of the detailed shape cannot be carried out precisely, but poor size enlargement, such as film destruction, film peeling, and shape collapse, happens. If a compounding ratio exceeds ten weight sections, since it will have influence bad to the film property of a hardened material in which a hardening reaction becomes rapid too much, it is not desirable.

[0051]ingredient (B-2)

The thermal polymerization initiator which is an ingredient (B-2) of this invention is an essential ingredient for stiffening the hardening resin constituent of this invention with heat. Not less than about 30 ** of not less than about 60 ** thermal polymerization initiators are preferably used for pyrolysis temperature among the thermal polymerization initiators which decompose with heat and generate a radical as a thermal polymerization initiator (ingredient (B-2)). Especially use of the organic peroxide which does not generate a by-product like [among the compounds generally used as a thermal polymerization initiator of a radical polymerization reaction from the former] a gas or water as such a thermal polymerization initiator is preferred. If pyrolysis temperature uses the thermal polymerization initiator below about 30 **, since the resin

composition of this invention will become unstable, it is not desirable.

[0052] By a pyrolysis, organic peroxide generally generates two radicals and according to chemical structure, it is classified into alkyl or aryl hydroperoxide, dialkyl or diaryl peroxide, alkyl peroxide acids and its ester species, diacyl peroxide, and ketone PAOI sides. Any organic peroxide can be used in this invention.

[0053] The loadings of a thermal polymerization initiator (ingredient (B-2)) are 1 - 4 weight section preferably 0.5 to 5 weight section to total amount 100 weight section of an ingredient (A) and an ingredient (A'). Since loadings become poor [thermosetting] in less than 0.5 weight sections and become insufficient [the film strength of a hardened material], size enlargement of the detailed shape cannot be carried out precisely. If a compounding ratio exceeds five weight sections, since a hardening reaction will become rapid too much and destruction and exfoliation of a hardened material will occur, it is not desirable. In this invention, it may be used combining two or more kinds of organic-acid-peroxide-izing.

[0054] When a photopolymerization initiator (ingredient (B-1)) and a thermal polymerization initiator (ingredient (B-2)) combine and are blended, each loadings are as having described above.

[0055] The compound which has one radical polymerization nature group in intramolecular may be further blended with the hardening resin constituent of reactive diluent this invention as reactive diluent without having an alicycle fellows hydrocarbon skeleton. Reactive diluent is blended when the viscosity of a resin composition, hardenability and formativeness, the physical properties of a size enlargement molded product, etc. need to be adjusted. As such a compound, as for the radical polymerization nature group which it has one piece in intramolecular, in order to make a photoreist and thermosetting equivalent to an ingredient (A) as much as possible, it is preferred that they are especially an acrylyl group (meta), an acrylamide (meta) group, or a vinyl group.

[0056] (Meta) As a compound which has one acrylyl group, For example, n-, i- and t-butyl (meta) acrylate, 2-ethylhexyl (meta) acrylate, Methoxy ethylene glycol (meta) acrylate, phenyl (meta) acrylate, Phenoxethyl (meta) acrylate, benzyl (meta) acrylate, Biphenyl (meta) acrylate, o-, m-, and p-phenyl (meta) acrylate, o-, m- and p-phenylbenzyl (meta) acrylate, 1-naphthyl (meta) acrylate, Tetrahydrofurfuryl (meta) acrylate, furfuryl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, 2-hydroxypropyl (meta) acrylate, N-(meta) acryloyl morpholine, etc. are mentioned.

[0057] (Meta) As a compound which has one acrylamide group, acrylamide (meta), diacetone (meta) acrylamide, N-methylol(metha)acrylamide, etc. are mentioned, for example.

[0058] As a compound which has one vinyl group, styrene, alpha-methylstyrene, o-, m- and p-vinyltoluene, 1-vinylnaphthalene, N-vinylcarbazole, N-vinyl pyrrolidone, etc. are mentioned, for

[0059]Also in such reactive diluent, especially the thing for which the boiling point uses not less than 150 °C of especially not less than 200 °C reactive diluent from the viscosity and stability of the hardening resin constituent of this invention, the formativeness of a hardened material, etc. is preferred.

[0060]As for the loadings of reactive diluent, 10 or less % of the weight is usually preferred to the total amount of an ingredient (A) and an ingredient (A'). It may be used combining two or more kinds of reactive diluent.

[0061]A solvent may be blended with the hardening resin constituent of solvent this invention in order to reduce the viscosity of a resin composition. However, the solvent needs to carry out evaporation removal, photo-curing or before heat-hardening. As a solvent, there are aliphatic series, alicyclic fellows, aromatic system hydrocarbon, alcohols, ester species, ether, ester alcohols, ether alcohol, ester ether, ketone, and heterocycles.

[0062]As an example of hydrocarbon, for example N-octane, n-nonane, n-Decan, 2,2,5-trimethyl hexane, cyclohexane, ethylcyclohexane, Decalin, toluene, o-, m- and p-xylene, ethylbenzene, cumene, mesitylene, n-, sec- and t-butylbenzene, p-cymene, o-, m-, and p-diethylbenzene etc. are mentioned.

[0063]As an example of alcohols, for example n- and i-butanol, 1-, 2- and 3-pentanol, 2-methyl-1-butanol, i-pentyl alcohol, 3-methyl-2-butanol, neopentyl alcohol, 1-hexanol, 1-, 2- and 3-heptanol, 1- and 2-octanol, a 2-ethyl-1-hexanol, cyclohexanol, 2-, 3- and 4-methyl cyclohexanol, 1,2-ethanediol, etc. are mentioned.

[0064]As an example of ester species, for example Acetic acid-n-, -i-, and -sec-butyl, Acetic acid-n- and -i-pentyl and acetic acid-n- and -sec-hexyl, acetic acid-2-ethylhexyl, cyclohexyl acetate, cyclohexyl acetate, propionic acid-n-butyl, ethyl butyrate and -n-butyl, ethylene glycol diacetate, etc. are mentioned.

[0065]As an example of ether, for example Di-n-butyl ether, an anisole, Phenetyl, methoxy-o-, -m-, and -p-toluene, benzyl ether, ethylene glycol diethylether, diethylene glycol dimethyl ether, diethylene-glycol diethylether, etc. are mentioned.

[0066]As an example of ether alcohol, for example Ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol mono-n-butyl ether and ethylene glycol mono-n- and -i-propyl ether, Ethylene glycol mono-n-butyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monomethyl ether, etc. are mentioned.

[0067]As an example of ester alcohols, ethylene glycol mono- acetate, ethylene glycol mono-n-propionate, glycerol monoacetate, etc. are mentioned, for example.

[0068]As an example of ester ether, ethylene glycol methyl ether acetate, ethylene glycol ethyl ether acetate, ethylene glycol n-butyl ether acetate, etc. are mentioned, for example.

[0069]As an example of ketone, 2- and 3-hexanone, methyl-t-butyl ketone, 2-, 3- and 4-

heptanone, 2-, 3- and 4-octanone, di-*i*-butyl ketone, cyclohexanone, 3-, 4-methylcyclohexanone, etc. are mentioned, for example.

[0070] As an example of heterocycles, dioxane, furfuryl alcohol, tetrahydrofurfuryl alcohol, etc. are mentioned, for example.

[0071] As the boiling point of a solvent, the range of 100-200 °C is preferred. Since it is easy to evaporate the boiling point in less than 100 °C, it is difficult to maintain the solvent amount in the hardening resin constituent of this invention, and it cannot keep viscosity of a resin composition constant easily. If the boiling point exceeds 200 °C, evaporation removal is conversely difficult, and since it becomes easy to remain in a resin composition and a hardened material, it is not desirable.

[0072] What is necessary is just to blend the loadings of a solvent until they serve as hardening resin constituent viscosity to need, and it is arbitrary and there is no restriction in particular. Two or more kinds of solvents may be used together.

[0073] In the hardening resin constituent of this invention, as long as it is a range which does not check photo-curing or a heat-curing reaction, a small amount of additive agents, such as polymerization inhibitor, a defoaming agent, a thixotropy grant agent, a levelling agent, a coupling agent, and *****-proof, may be added if needed.

[0074] Since size enlargement is carried out after facing manufacturing a detailed size enlargement molded product from the hardening resin constituent of above-mentioned this invention and hardening to incomplete ** thoroughly, Minute shape can provide the detailed size enlargement molded product which has sufficient intensity by which size enlargement was carried out good, and heat resistance, without generating problems, such as the contraction at the time of hardening, cellular remains and film destruction at the time of size enlargement, film peeling, shape collapse, and distortion. Methods of manufacturing a detailed size enlargement molded product from the hardening resin constituent of this invention include the following two-way-type methods.

[0075] (Method 1) After stiffening the hardening resin constituent of this invention thoroughly on a substrate, size enlargement of the minute shape is carried out to the hardened material surface. Even if this method carries out complete cure of the hardening resin constituent of this invention, it uses demonstrating the heterogeneous characteristic of having a film property which size enlargement is easy to be carried out. In detail, the hardening resin constituent of this invention is first applied on a substrate. When the solvent is used, it is necessary to carry out evaporation removal. What is necessary is just to perform spreading with a publicly known coating method, for example, the roll coat method, the curtain coat method, the bar coat method, a spin coat method, the knife coat method, the dipping coat method, a spray coating method, screen printing, etc., so that predetermined thickness may be obtained. In the case of a thin film of 10 micrometers or less, the spin coat method is suitable.

[0076] Although the spreading board in particular is not restricted, the glass substrate which is excellent in heat resistance or surface smoothness is preferred. The surface treatment of the surface of a glass substrate may be carried out using a coupling agent or a primer.

[0077] What kind of method may be adopted as evaporation removal of a solvent -- for example, after spreading, a room temperature, or warming -- the method of neglecting it under ordinary pressure or decomposition in the bottom, etc. are mentioned. the case where the thermal polymerization initiator (ingredient (B-2)) is blended -- warming -- it is necessary to make temperature into less than the decomposition temperature of a thermal polymerization initiator [0078] Although the coating film thickness before hardening changes also with uses of a molded product, generally it is the range of number -100micrometer. A glass substrate may be used only for one side, and may be used for rear surface both sides. In the case of both sides, a glass substrate is put on the coating film surface after solvent removal.

[0079] Next, photo-curing or heat curing is independently performed to the coating film on a substrate, or it carries out combining photo-curing and heat curing, and is made to harden thoroughly. If photo-curing or heat curing is performed independently and stiffened thoroughly, since it ends with one step of curing processes, it is advantageous as a result. Generally, since photo-curing is excellent in handling nature, a cure rate, etc. compared with heat curing, in this invention, photo-curing is performed independently, and the method of carrying out complete cure is advantageous.

[0080] In the case of the photo-curing which blended the photopolymerization initiator (ingredient (B1)), irradiating with ultraviolet rays is common. As a light source of ultraviolet rays, although there are an ultrahigh pressure mercury lamp, a high-pressure mercury-vapor lamp, a low pressure mercury lamp, metal halide light, a carbon arc lamp, xenon light, etc., use of a high-pressure mercury-vapor lamp or metal halide light is preferred. When performing photo-curing independently and carrying out complete cure, the amount of UV irradiation changes also with ingredient composition of a hardening resin constituent, but it is usually 2,500 - 5,000 mJ/cm².

[0081] In the case of heat curing which blended the organic peroxide (ingredient (B-2)) which is a thermal polymerization initiator, it heats more than the pyrolysis temperature of the above mentioned organic peroxide, and it is stiffened. Cooking time is usually for 10 to 60 minutes. [0082] In hardening which combined the photo-curing which blended both organic peroxide (ingredient (B-2)) with the photopolymerization initiator (ingredient (B1)), and heat curing, it is common to heat-harden with heating first, after carrying out photo-curing by UV irradiation. In this case, even if it does not carry out complete cure of the coating film by photo-curing, complete cure can be carried out according to continuing heat curing. The above-mentioned heating conditions may be sufficient as the heating.

[0083] Since the hardened state of the hardening layer after photo-curing or/and heat curing

can be measured using a Fourier-transform-infrared-spectroscopic-analysis device, a photochemical reaction calorimeter, etc., the curing conditions, as for, the hardening resin constituent of this invention carries out complete cure can be selected suitably.

[0084]Then, if size enlargement of the detailed shape is carried out to the hardening layer surface obtained by the above-mentioned curing method using a force piston, a detailed size enlargement molded product will be fabricated. It releases from mold, after pressing against a hardening layer the force piston which has detailed shape and making a hardening layer transfer the minute shape of a force piston, holding in detail the substrate with which the hardening layer was formed to a heated state. In this invention, the hardening layer can carry out size enlargement of the detailed shape good, without causing the exfoliation from a substrate, destruction or shape collapse of size enlargement, etc., since it has a good film property which size enlargement is easy to be carried out even if complete cure is carried out. The mold-release characteristic of the force piston after size enlargement is also good. Size enlargement is carried out under a heated state in order to soften a little hardening layer and to make size enlargement easier.

[0085]Although the detailed size enlargement conditions by a force piston change also with ingredient (A') of the hardening resin constituent of this invention, Usually, a pressure is 200 - 300MPa preferably 100 to 400 MPa under the cooking temperature at 200-300 **, and 150-300 ** of time is 20 to 50 seconds preferably for 5 to 60 seconds.

[0086](Method II) After carrying out photo-curing (formation of incomplete full hard) of the coating film moderately and carrying out size enlargement to an incomplete full hard-sized membrane surface as a manufacturing method of another detailed size enlargement molded product of this invention, it is the method of carrying out complete cure according to heat curing. This method has the feature in size enlargement conditions [****] being employable rather than the case of a complete cure film.

[0087]The coating film first formed on the substrate is made to form into incomplete full hard by ultraviolet rays like the method I in detail. The adhesiveness of the surface of a hardening layer is lost, and if it becomes film destruction, film peeling, and a film property that shape collapse does not generate at the time of size enlargement, photo-curing will be stopped by this photo-curing. Since the incomplete full hard-sized film has a good film property which size enlargement is easy to be carried out, it can carry out size enlargement of the detailed shape precisely. The amount of UV irradiation is the range of 500 - 2000 mJ/cm², and should just usually choose an optimal condition.

[0088]Subsequently, size enlargement of the detailed shape is carried out to an incomplete full hard-sized film using a force piston. That is, it releases from mold, after pressing against an incomplete full hard-sized film the force piston which has detailed shape and making the minute

shape of a force piston transfer, holding the substrate with which the incomplete full hard-sized film was formed to a heated state. Without causing the exfoliation from a substrate, destruction or shape collapse, etc., since it has a good film property which size enlargement is easy to be carried out, the incomplete full hard-sized film can carry out size enlargement of the detailed shape good, and its mold-release characteristic of the force piston after size enlargement is also good.

[0089] Also in this method, size enlargement processing is carried out under a heated state in order to soften a little incomplete full hard-sized film and to make size enlargement easier. In this method, the thermal polymerization initiator is blended with the photopolymerization initiator into the hardening resin constituent. Since size enlargement is carried out holding to a heated state, as a thermal polymerization initiator, combination of pyrolysis type organic peroxide is preferred, and especially combination especially of t-butyl hydroperoxide or dicumyl peroxide is preferred.

[0090] The application-of-pressure time of the detailed size enlargement conditions by a force piston is enough in several seconds - 20 seconds under the cooking temperature at 100-150 **, low pressure may be comparatively sufficient as a pressure, and it is usually the range of 50 - 200MPa.

[0091] Complete cure of the incomplete full hard-sized film by which size enlargement was carried out to the last is carried out with heat. That is, the radical polymerization nature group which remains in the incomplete full hard-sized film by which size enlargement was carried out is thoroughly stiffened by heating. For this reason, there is almost no cure shrinkage of the complete cure film by heat cure by which size enlargement was carried out, size enlargement shape is held as it is, and it can be considered as the size enlargement molded product which was moreover excellent in heat resistance. Neither shape collapse of a size enlargement molded product, nor exfoliation, destruction, etc. are generated. Although heating conditions change with kinds, loadings, etc. of organic peroxide, cooking temperature is 150-250 **, and cooking time is usually for a number - 60 minutes.

[0092] The detailed size enlargement molded product of this invention manufactured in accordance with the above methods I and the method II does not have problems, such as the contraction at the time of hardening, cellular remains and film destruction at the time of size enlargement, film peeling, shape collapse, and distortion, and shape with a detailed force piston is transferred with sufficient accuracy. Although there is no restriction in particular, even if the depth (height) and width (pitch) are the detailed shape of several micrometers, size enlargement of the minute shape of a force piston is carried out by the extremely outstanding transfer rate of not less than 95%. Softening temperature is not less than 250 **, and the detailed size enlargement molded product of this invention has the outstanding heat resistance. For example, even if it heats a detailed size enlargement molded product at 250 **

for 1 hour, modification, shape collapse, destruction, exfoliation, etc. do not take place, but are excellent also in the shape retentivity in an elevated temperature. Therefore, under high temperature service, with conventional methods, such as vacuum deposition, sputtering process, and the ion plating method, even if it vapor-deposits a metal thin film to a size enlargement molded product, detailed shape does not change into it. The detailed size enlargement molded product of this invention is excellent also in adhesion with intensity or a substrate.

[0093] The detailed size enlargement molded product manufactured using the hardening resin constituent of this invention, Taking advantage of the feature which was described above, as parts and members, such as a Fresnel lens, a lenticular lens, a micro lens, a prism sheet, a light reflection plate, an optical diffusion board, and a diffraction grating, it can be used for a variety of precision mechanical equipments, such as an optical instrument, liquid crystal display device, projection apparatus, and optical communication equipment. Although the following examples explain this invention more concretely, this invention is not limited to an example.

[0094]

[Example] An examination and measurement followed the method of carrying out the account of following.

< size enlargement examination; the section with a distance between tips of 2 micrometers did the size enlargement processing examination by aggressiveness pressing down on the surface (Examples 1-4 and the comparative example 1 - 3.0 mm by [7 >] 3.0 mmx1.0 mm in thickness) using the size enlargement public-funds type which arranged triangular convex form shape in a depth of 1 micrometer. On the smooth glass substrate, the surface with a 50 mm by 50 mmx thickness of 0.7 mm applied the hardening resin constituent of the specified quantity, in the case of the resin composition containing a solvent, evaporation removal of the solvent was carried out, and it formed the coating film of the resin composition. Next, it irradiated with the ultraviolet rays which use metal halide light (Co., Ltd. excels and it does not come out form UVC-301W) as a light source until it became a predetermined dose from the surface side of a resin composition coating film, and photo-curing of the coating film was carried out. It was made to heat-harden on condition of further predetermined as occasion demands.

Independently, after applying a hardening resin constituent on a glass substrate according to the same procedure and conditions as the above, it was made to heat-harden by photo-curing and necessity, and the hardening layer was obtained. This piece of a hardening layer blank test was cut off, and it measured using the Fourier-transform-infrared-spectroscopic-analysis device (the product made by Perkin-Elmer: System2000), and the photochemical reaction calorimeter (Seiko Instruments make: form PDC121), and checked that a hardening layer was in a complete cure state. After having attached the glass substrate and size enlargement

public-funds type which were covered with this hardening resin film between hot platens, carrying out size enlargement processing in the center section of the hardening resin membrane surface in aggressiveness pressing down, and a predetermined, predetermined temperature and time and releasing a metallic mold from mold, it took out from between hot platens. The sensing pin type surface unevenness meter (the product made by KLA Tencor: form HRP-100) was used for the rectangular directions of the arrangement of 0.5 mm of center sections of the size enlargement portion of a hardening resin membrane surface of triangular shape, and the size enlargement state of triangular shape was measured. The transfer rate (%) of die shape was computed from the average value of the size of a metallic mold, and the measured value of the depth direction of size enlargement.

[0095] < size enlargement examination; instead of performing example 5> photo-curing, the size enlargement examination was done like the described method except having performed heat curing on condition of predetermined.

[0096] < size enlargement examination; the size enlargement examination was done like the described method after example 6> size enlargement except having performed check of having performed heat curing on condition of further predetermined, and a size enlargement hardening layer being in a complete cure state, and measurement of the transfer rate after heat curing.

[0097] <Example 1> dimethylol tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Decan dimethacrylate: 7.0 g, 1, 4-cyclohexane dimethanol dimethacrylate: 3.0g, and IRGACURE 907(Tiba Specialty Chemicals products): 0.80 g was mixed, it dissolved, and hardening resin constituent (I) was prepared. This resin composition (I) was applied on the glass substrate using the spin coater. The thickness of the coating film of resin composition (I) was 4 micrometers. This coating film was irradiated with ultraviolet rays until it became 3,600 mJ/cm², and it was considered as the photo-curing resin layer. The photo-curing resin layer checked carrying out complete cure by the above-mentioned measurement. Next, using the size enlargement public-funds type, in 270 **, size enlargement was carried out to the surface of the photo-curing resin layer, and the metallic mold was released from mold under the application of pressure of 250MPa for 30 seconds. The mold-release characteristic of the metallic mold was good. The result of having measured the transfer rate of size enlargement is 95%, and obtained the very good value.

[0098] Dimethylol tricyclo in the <comparative example 1> example 1 [5.2.1.0^{2,6}] Instead of Decan dimethacrylate, except using methacrylic acid 2 mol addition: 7.0g of bisphenol A diglycidyl ether, an equivalent amount of the same ingredients as Example 1 were blended, and the hardening resin constituent (1) was prepared. According to the same procedure and conditions as Example 1, the photo-curing resin layer by which size enlargement was carried out to glass substrate Kami was obtained using this resin composition (1). Complete cure of

the photo-curing resin layer before a size enlargement examination was carried out. The result of having measured the transfer rate of size enlargement was as low as 55%, and triangular shape had collapsed.

[0099]Dimethylol tricyclo in the <comparative example 2> example 1 [5.2.1.0^{2,6}] instead of Deccan dimethacrylate, except using trimethylolpropanetrimethacrylate:7.0g, an equivalent amount of the same ingredients as Example 1 were blended, and the hardening resin constituent (2) was prepared. According to the same procedure and conditions as the photo-curing resin layer by which size enlargement was carried out to glass substrate Kami before a size enlargement examination was carried out. The result of having measured the transfer rate of size enlargement was as low as 20%, triangular shape has collapsed, and film destruction and film peeling were also seen.

[0100]Dimethylol tricyclo in the <comparative example 3> example 1 [5.2.1.0^{2,6}] instead of Deccan dimethacrylate, except using tris(2-hydroxyethyl) isocyanuric acid trimethacrylate:7.0g, an equivalent amount of the same ingredients as Example 1 were blended, and the hardening resin constituent (3) was prepared. According to the same procedure and conditions as Example 1, the photo-curing resin layer by which size enlargement was carried out to glass substrate Kami was obtained using this resin composition (3). Complete cure of the photo-curing resin layer before a size enlargement examination was carried out. The result of having measured the transfer rate of size enlargement is dramatically as low as 35%, triangular shape has collapsed, and film destruction was also seen.

[0101]<Example 2> dimethylol tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Deccan dimethacrylate: Bicyclo [6.0 g, / 4-methyl-7,7-dimethyl] [2.2.1]Heptanyl methacrylate (isobornyl methacrylate) : 3.0 g, Trimethylolpropanetrimethacrylate: 1.0 g, IRGACURE 907(above):0.4g and 1173(Tiba Specialty Chemicals products):0.3 g of DAROKYUA were mixed, it dissolved, and hardening resin constituent (ii) was prepared. This resin composition (ii) was applied on the glass substrate using the spin coater. The thickness of the coating film of resin composition (ii) was 5 micrometers. This coating film was irradiated with ultraviolet rays until it became 3,000

mJ/cm², and it was considered as the photo-curing resin layer. The photo-curing resin layer checked carrying out complete cure by the above mentioned measurement. Next, using the size enlargement public-funds type, in 250 **, size enlargement was carried out to the surface of the photo-curing resin layer, and the metallic mold was released from mold under the application of pressure of 200MPa for 30 seconds. The mold-release characteristic of the metallic mold was good. The result of having measured the transfer rate of size enlargement is 95%, and obtained the very good value.

[0102]Dimethylol tricyclo in the <comparative example 4> example 2 [5.2.1.0^{2,6}] instead of

Decan dimethacrylate, except using methacrylic acid 2 mol addition: 6.0g of bisphenol F diglycidyl ether, an equivalent amount of the same ingredients as Example 2 were blended, and the hardening resin constituent (4) was prepared. According to the same procedure and conditions as Example 2, the photo-curing resin layer by which size enlargement was carried out on the glass substrate was obtained using this resin composition (4). Complete cure of the photo-curing resin layer before a size enlargement examination was carried out. The result of having measured the transfer rate of size enlargement was as low as 45%, and triangular shape had collapsed.

[0103] Dimethylol tricyclo in the <comparative example 5> example 2 [5.2, 1.0⁻⁶] instead of Decan dimethacrylate, except using dipentaerythritol hexamethacrylate: 6.0g, an equivalent amount of the same ingredients as Example 2 were blended, and the hardening resin constituent (5) was prepared. According to the same procedure and conditions as Example 2, the photo-curing resin layer by which size enlargement was carried out on the glass substrate was obtained using this resin composition (5). Complete cure of the photo-curing resin layer before a size enlargement examination was carried out. The result of having measured the transfer rate of size enlargement was dramatically as low as 35%, triangular shape collapsed, and film destruction was also seen.

[0104] The < example 3 > 1, 3-adamantane-diol dimethacrylate (Kyoetsu Chemicals products): 6.5 g, tricyclo [5.2, 1.0⁻⁶] -2-decyl acrylate: 2.5 g, pentaerythritol trimethacrylate: 1.0g, and 1700(Tiba Specialty Chemicals products): 0.7 g of IRGACURE were mixed, it dissolved, and hardening resin constituent (III) was prepared. This resin composition (III) was applied on the glass substrate using the spin coater. The thickness of the coating film of resin composition (III) was 7 micrometers. This coating film was irradiated with ultraviolet rays until it became 3,300 mJ/cm², and it was considered as the photo-curing resin layer. The photo-curing resin layer checked carrying out complete cure by the above mentioned measurement. Next, using the size enlargement public-funds type, in 230 **, size enlargement was carried out to the surface of the photo-curing resin layer under the application of pressure of 200MPa for 30 seconds, and the metallic mold was released from mold. The mold-release characteristic of the metallic mold was good. The result of having measured the transfer rate of size enlargement is 95%, and obtained the very good value.

[0105] Instead of [of 1 in the <comparative example 6> example 3, and 3-adamantane diol dimethacrylate] -- 1, 3, and 5 - doria -- except using KURIRORU hexahydro 1,3,5-triazine: 6.5g, an equivalent amount of the same ingredients as Example 3 were blended, and the hardening resin constituent (6) was prepared. According to the same procedure and conditions as Example 3, the photo-curing resin layer by which size enlargement was carried out on the glass substrate was obtained using this resin composition (6). Complete cure of the

photo-curing resin layer before a size enlargement examination was carried out. The result of having measured the transfer rate of size enlargement was dramatically as low as 40%, triangular shape collapsed, and film destruction and film peeling were seen.

[0106]<Example 4> dimethylol tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Decan dimethacrylate: -- 6.5 g and

pentaerythritol -- doria KURIRETO: -- 3.5 g, IRGACURE 907(above):0.3 g, cumene-

hydroperoxide:0.2g, and ethylene-glycol methyl-ether acetate: 10.0 g was mixed, it dissolved

and the hardening resin constituent (IV) solution was prepared. This resin composition (IV)

solution was applied on the glass substrate using the spin coater. Then, it was neglected to the room temperature, evaporation removal of the solvent heated and contained at 50 °C under

decompression for a while was carried out further, and the coating film of 3-micrometer-thick

resin composition (IV) was obtained. This coating film was irradiated with ultraviolet rays until it became 2,500 mJ/cm², then it heated for 30 minutes at 120 °C, and was considered as light /

heat-curing resin layer. Light / heat-curing resin layer checked carrying out complete cure by the above mentioned measurement. Next, using the size enlargement public-funds type, in 250

°, size enlargement was carried out to the surface of light / heat-curing resin layer under the

application of pressure of 250MPa for 30 seconds, and the metallic mold was released from

mold. The mold-release characteristic of the metallic mold was good. The result of having

measured the transfer rate of size enlargement is 95%, and obtained the very good value. On the surface of the hardening resin film by which size enlargement was carried out, in

accordance with the conventional method, aluminum was vapor-deposited so that it might be set to about 0.1 micrometer in thickness, and on it, it was considered as the light reflection

plate. When the shape of surface type of this light reflection plate was measured using the

sensing pin type surface unevenness meter, collapse of triangular shape was not seen at all.

[0107]Dimethylol tricyclo in the <comparative example 7> example 4 [5.2.1.0^{2,6}] instead of

Decan dimethacrylate, except using dimethacrylate:6.5g of 2 mol of bisphenol A

ethyleneoxide addition, an equivalent amount of the same ingredients as Example 4 were

blended, and the hardening resin constituent (7) was prepared. According to the same

procedure and conditions as Example 4, the light / heat-curing resin layer by which size

enlargement was carried out on the glass substrate were obtained using this resin composition

(7). Complete cure of the light / the heat-curing resin layer before a size enlargement

examination was carried out. The result of having measured the transfer rate of size

enlargement was dramatically as low as 50%, and triangular shape had collapsed.

[0108]<Example 5> dimethylol tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Decan dimethacrylate: -- 6.5 g and

pentaerythritol -- doria -- KURIRETO:3.5g, t-butyl hydroperoxide:0.2g, and ethylene glycol

methyl ether acetate:10.0g were mixed, it dissolved, and the hardening resin constituent (V)

solution was prepared. This resin composition (V) solution was applied on the glass substrate

using the spin coater. Then, it was neglected to the room temperature, evaporation removal of the solvent heated and contained at 50 °C under decompression for a while was carried out further, and the coating film of 3-micrometer-thick resin composition (V) was obtained. This coating film was heated for 20 minutes at 150 °C for 20 minutes at 120 °C, and was used as the heat-curing resin layer. The heat-curing resin layer checked carrying out complete cure by the above mentioned measurement. Next, using the size enlargement public-funds type, in 250 °C, size enlargement was carried out to the surface of the heat-curing resin layer under the application of pressure of 250MPa for 30 seconds, and the metallic mold was released from mold. The mold-release characteristic of the metallic mold was good. The result of having measured the transfer rate of size enlargement is 95%, and obtained the very good value. On the surface of the hardening resin film by which size enlargement was carried out, in accordance with the conventional method, aluminum was vapor-deposited so that it might be set to about 0.1 micrometer in thickness, and on it, it was considered as the light reflection plate. When the shape of surface type of this light reflection plate was measured using the sensing pin type surface unevenness meter, collapse of triangular shape was not seen at all.

[0109]<Example 6> dimethylol tricyclo [5.2.1.0^{2,6}] Decan dimethacrylate: -- 6.5 g and pentaerythritol -- doria KURIRETO: -- 3.5 g, IRGACURE 907(above):0.3 g, dicumylperoxide:0.2g, and ethylene-glycol methyl-ether acetate: 10.0 g was mixed, it dissolved and the hardening resin constituent (VI) solution was prepared. This resin composition (VI) solution was applied on the glass substrate using the spin coater. Then, it was neglected to the room temperature, evaporation removal of the solvent heated and contained at 50 °C under decompression for a while was carried out further, and the coating film of 3-micrometer-thick resin composition (VI) was obtained. This coating film was irradiated with ultraviolet rays until it became 1,200 mJ/cm², and it was considered as the photo-curing resin layer without adhesiveness. Next, using the size enlargement public-funds type, size enlargement was carried out to the surface of the photo-curing resin layer under the application of pressure of 180MPa for 15 seconds at 140 °C, and the metallic mold was released from mold. The mold-release characteristic of the metallic mold was good. Then, it heated for 20 minutes at 200 °C, and was considered as the light / heat-curing resin layer by which size enlargement was carried out. The light / heat-curing resin layer by which size enlargement was carried out checked carrying out complete cure by the above mentioned measurement. The result of having measured the transfer rate of size enlargement is 95%, and obtained the very good value. On the surface of the hardening resin film by which size enlargement was carried out, in accordance with the conventional method, aluminum was vapor-deposited so that it might be set to about 0.1 micrometer in thickness, and on it, it was considered as the light reflection plate. When the shape of surface type of this light reflection plate was measured using the sensing pin type surface unevenness meter, collapse of triangular shape was not seen at all.

[0110]

[Effect of the invention] With the hardening resin constituent of this invention, the detailed size enlargement molded product in which size enlargement was improved minute shape by accuracy and which has sufficient intensity and heat resistance can be manufactured simple, without causing problems, such as the contraction at the time of hardening, the formation of incomplete full hard, cellular remains and film destruction at the time of size enlargement, film peeling, shape collapse, and distortion.

[Translation done.]